N° d'ordre 139 — Année 1962

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

Joël LORE
Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès sciences physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'évolution thermique du brai de houille

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le 20 Juillet 1962, devant la Commission d'Examen.

M. R. PARIS	Président
MM. J. COLONGE J. CHOPIN	Examinateurs

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1962

N° d'ordre 139 Année 1962

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

Joël LORE
Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès sciences physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'évolution thermique du brai de houille

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le 20 Juillet 1962, devant la Commission d'Examen.

M. R. PARIS	Président
MM. J. COLONGE J. CHOPIN	Examinateurs

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1962

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD

Doyen

M. GAUTHIER Henri

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD Henri	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KÜHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie

..//...

	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY M.	Physique de l'Atmosphère

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	PHILBERT	Physique Nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	DAVID Louis	Géologie générale
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée

Maîtres de Conférences

Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie
	BERGEON	Physique C.S.U.
	MATHIEU	Mécanique des Fluides (Ecole Centrale)
	LUBET	Physiologie

Maîtres de Conférences Adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A Monsieur J. CHOPIN

PROFESSEUR DE CHIMIE BIOLOGIQUE A LA FACULTE DES SCIENCES

DE LYON

Hommage de profonde et respectueuse gratitude

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550013_0008

A MES PARENTS,

en témoignage de vive affection.

A MON FRERE

A MES SOEURS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS .

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1958 à 1962 au laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur CHOPIN.

Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude pour les conseils qu'il nous a prodigués au cours de nos recherches et pour l'aide et les encouragements qu'il nous a apportés dans l'achèvement de ce travail.

Qu'il nous soit permis d'adresser ici nos remerciements à Monsieur le Professeur PARIS qui, après avoir suivi nos travaux avec sa grande bienveillance, a bien voulu accepter de présider notre jury. Monsieur le Professeur COLONGE nous a fait l'honneur de juger notre thèse: qu'il soit assuré de notre reconnaissance.

Nos remerciements vont encore à la Compagnie PECHINEY, et plus précisément à Monsieur D. BERNARD, Directeur du Service des Recherches Centrales et de Documentation, pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

Monsieur LANTOMME de la Société de Diffusion des Appareils de Mesure , et Monsieur AURENGE nous ont apporté une aide précieuse par leur connaissance des techniques de la Chromatographie en phase gazeuse; il nous est particulièrement agréable de le remercier ici. Nous exprimons également toute notre reconnaissance à Monsieur et à Madame SEMET du Laboratoire de Micro analyse de la Faculté des Sciences de LYON pour leur amicale et dévouée collaboration.

Nous ne saurions oublier le concours de nos camarades. Puissent-ils trouver ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

Le brai provenant de la distillation des goudrons de houille a longtemps été considéré comme une matière inerte et peu réactive. En fait, les travaux de HUGUES(1) ont montré qu'il s'agissait d'un mélange très complexe, fort sensible à un grand nombre d'agents physiques et chimiques : air, lumière et chaleur.

L'influence de la chaleur est particulièrement remarquable. En effet, la composition et les propriétés d'un brai dépendent, dans une très large mesure, des traitements thermiques antérieurs qu'il a subis: température de carbonisation de la houille, procédé de distillation des goudrons primaires, soufflage, etc... De nombreux auteurs - la liste détaillée de ces travaux est donnée dans notre étude bibliographique (7) - ont montré que, plus un brai avait été chauffé, plus la taille moléculaire de ses constituants était élevée, ce qui se traduit par une diminution de l'élasticité, du pouvoir adhésif, et par une augmentation du point de ramollissement, de la viscosité, du point de rupture et du taux d'insoluble dans tous les solvants organiques. L'évolution thermique du brai aboutit finalement, après un traitement très poussé, (de l'ordre de 1000° pendant plusieurs jours), à un produit très voisin du graphite.

Cette propriété trouve d'ailleurs son application dans de nombreuses utilisations industrielles: électrodes, pâtes Söderberg, graphite de haute pureté, principalement.

Sous l'action de la chaleur donc, les nombreux constituants du brai subissent des condensations dont la nature chimique est à l'heure actuelle très mal connue, du fait précisément de la complexité et du nombre des composés qui entrent en jeu, ce qui nuit grandement à la qualité des produits industriels fabriqués à partir du brai. Il semble toutefois que ces condensations thermiques conduisent toutes à des

étapes identiques quel que soit le brai ou le goudron initial: tous les brais contiennent en effet, la plupart des hydrocarbures aromatiques principaux: fluorène, anthracène, fluoranthène, pyrène, coronène et leurs dérivés. Cependant, on peut constater, en examinant la liste des composés extraits du brai et du goudron, la présence dans ces produits de nombreux isomères de position: benzofluoranthènes pour le brai, diméthylphénols, triméthylphénols et méthyléthylphénols pour les goudrons, par exemple. Ainsi, si les squelettes des principaux constituants du brai correspondent à des structures imposées, la formation et la définition de ces constituants sont dues au hasard.

Puisqu'en fin de compte, l'état ultime vers lequel tendent le goudron et le brai sous l'action de la chaleur est le graphite, il semble logique de considérer le brai comme un ensemble de composés dont l'évolution, arrêtée à un certain stade, ne demande qu'à se poursuivre sous l'influence du temps, de la chaleur et de divers autres agents physiques ou chimiques.

Nous nous sommes intéressé tout d'abord au vieillissement thermique du brai et de ses fractions, vieillissement caractérisé par l'apparition d'insoluble dans les solvants organiques. Nous avons alors été amené à étudier plus particulièrement le comportement des phénols et des bases du brai au cours de ce vieillissement.

La recherche d'un produit possédant de nombreuses propriétés analogues à celles du brai de houille, tout en ne renfermant qu'une quantité restreinte de constituants, nous a conduit à étudier la pyrolyse de la coumarone et du mélange équimoléculaire de coumarone et de benzène à différentes températures.

Nous avons effectué enfin l'analyse immédiate du goudron obtenu lors de la pyrolyse à 750° du mélange de benzène

et de coumarone, en employant différentes techniques chromatographiques(chromatographie sur papier, chromatographie sur alumine activée, chromatographie en phase gazeuse). Pour mener à bien cette analyse, nous avons dû faire la synthèse de quelques échantillons de référence.

Notre exposé comprendra donc trois parties:

- Vieillisement thermique du brai de houille
- Etude des condensations thermiques dans la série aromatique, homo- et hétérocyclique
- Analyse du goudron obtenu par pyrolyse du mélange équimoléculaire de coumarone et de benzène.

Nous donnerons enfin quelques détails sur les synthèses effectuées pour l'identification des principaux produits isolés du goudron de coumarone-benzène.

PREMIERE PARTIE

VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU BRAI DE HOUILLE

L'extraction au moyen de solvants sélectifs est le procédé le plus général permettant d'étudier et d'apprécier les qualités d'un goudron ou d'un brai, quelque soit l'usage auquel on le destine: liant pour briquettes, revêtement routier ou fabrication d'électrodes. C'est aussi un des procédés les plus abordables qui permette de mesurer le vieillissement d'un brai.

En effet, de nombreux auteurs, parmi lesquels GREEN (2) VAHRMAN (3), WOOD et PHILIPS (4), DELOMMIER (5) et MOUTAUD (6) ont montré que le vieillissement du brai, sous l'action d'agents chimiques ou par traitement thermique s'accompagnait d'un accroissement de l'insolubilité du brai dans les différents solvants successivement utilisés(hexane, méthanol, éther éthylique, alcools, benzène ou toluène, nitrobenzène et pyridine), la solubilité dans un solvant déterminé étant considérée comme fonction de la taille moléculaire des constituants mis en solution.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier le vieillissement thermique d'un brai, en éliminant certaines de ses fractions les plus caractéristiques, de façon à connaître le rôle de ces fractions dans l'apparition des divers insolubles.

Nous avons utilisé un brai de type GDF 1, dont le point de ramollissement selon KRAEMER et SARNOW était de 73°C et qui provenait de la distillation, suivant le procédé AB-DER-HALDEN d'un mélange de 80 % de goudrons d'usine à gaz (distillation de la houille à haute température) et de 20 % de goudron de cokeries. Le brai représentait environ 50 % du goudron mis en oeuvre.

Cette étude comprend deux parties :

- L'analyse du brai au moyen de divers systèmes de solvant
- Le vieillissement thermique du brai et de certaines de ses fractions, ainsi que l'analyse des produits obtenus.

CHAPITRE I - ANALYSE DU BRAI PAR EXTRACTION SELECTIVE

INTRODUCTION

Le fractionnement du brai à l'aide de différents solvants, en vue, soit de son analyse immédiate, soit de l'obtention de fractions possédant des propriétés caractéristiques, a été réalisé par de nombreux auteurs et les systèmes de solvants proposés sont très variés. Ces différents fractionnements ont d'ailleurs été analysés dans notre étude bibliographique (7); les plus importants d'entre eux sont cités au tableau I.

Pour donner des résultats utilisables, l'extraction par solvant doit être :

- rapide et ne nécessitant qu'un volume restreint de solvant
- totale : le lavage du résidu insoluble avec du solvant purne doit pas modifier le poids de l'insoluble obtenu
- reproductible.

Nous avons utilisé deux types de fractionnement, les solvants utilisés étant l'alcool éthylique à 85°, l'éther éthylique saturé d'eau, le toluène d'une part, le toluène et la pyridine d'autre part. Le premier de ces fractionnements nous a permis d'obtenir la fraction du brai la plus soluble, donc la plus riche en composés de faibles poids moléculaires, la deuxième donnant des fractions de tailles moléculaires beaucoup plus étalées.

Nous avons effectué en outre, sur chacune des fractions obtenues à l'aide des solvants cités ci-dessus une extraction à la soude, ainsi qu'une extraction aux acides chlorhydrique et perchlorique. Ces extractions ont été conduites de façon à donner une estimation quantitative des phénols et des bases contenus dans nos fractions.

TABLEAU N° 1

AUTEURS	SOLVANTS PROPOSES
BROCHE et NEDELMANN (8)	Benzène, essence
W. DEMANN (9)	Benzène, éther de pétrole
SIMECK, LUDMILLA et HELM (10)	Benzène, huile an
KRENKLER (11)	Pyridine, Xylène, Décaline
KRENKLER et JANTZEN (12)	Cyclohexane, n heptane, butanol
FRANCK (13)	Pyridine, Xylène, Décaline
MORGAN et MITCHELL (14)	Pyridine, benzène, essence, éther
DICKINSON (15)	Pyridine, benzène, n-hexane
A. KAMATSU et TAKAMASCHI (16)	Toluène, acide acétique glacial
MALLISON (17)	(Huile anthracènique - pyridine (Pyridine, benzène, méthanol
GREENHOW et SMITH (18)	(Méthanol, eau)Ether de pétrole 60-80°, benzène (Pyridine
WOOD et PHILIP (4)	(Ether de pétrole, benzène, nitro- (benzène, quinoléine
BADENHORST et PEROLD (19)	Ether de pétrole, toluène, pyridine
GREEN (2)	(Ether de pétrole (Benzène
WIELAND et MULLER (20)	(Alcool méthylique froid, éther de)pétrole froid (Alcool méthylique chaud, éther)éthylique, acétone à froid et à (chaud, benzène
HUGUES (1) repris par: PARIS et BONNY (21) PARIS et THEVENON (22) PARIAUD et DUFOUR (23) PARIAUD et DELESSARD (24)	(Alcool éthylique) (Ether éthylique) (Toluène) (Pyridine)
SCHAFER (25)	(Benzène, éther de pétrole, puis:) ( ) ( )C_7H_{16} ( ) (

I - OBTENTION DE LA FRACTION LA PLUS RICHE EN COMPOSES DE BAS POIDS MOLECULAIRE

Cette fraction, dont l'analyse immédiate a été partiellement effectuée par BONNY et PARIS, ainsi que par THEVENON et PARIS, est préparée suivant la technique décrite par ces auteurs. Le brai est ainsi divisé en quatre fractions.

I - Soluble dans l'éther saturé d'eau, mais non reprécipitable par l'alcool à 85°

II - Soluble dans l'éther saturé d'eau, insoluble dans l'alcool à 85°

III - Insoluble dans l'éther saturé d'eau, soluble dans le toluène

IV - Insoluble dans le toluène.

L'ensemble des extractions et précipitations est effectué sous azote à l'obscurité et à la température du laboratoire, de façon à éviter toute modification du produit, par oxydation et photooxydation notamment. Malgré ces précautions les solutions obtenues ont manifesté une certaine instabilité, caractérisée par l'apparition, au bout d'un temps plus ou moins long, d'insoluble sur les parois des récipients. Ce phénomène nous a semblé beaucoup plus le fait d'une interaction solvant-soluté que d'un quelconque vieillissement dû à des modifications chimiques des fractions. En effet, la mise en solution du brai doit être considérée comme l'addition d'un nouveau constituant, en quantité très supérieure à tous les autres, à un mélange qui en contient déjà un très grand nombre; l'équilibre entre les différentes phases est certainement très long à réaliser.

I - a) Extraction à l'éther saturé d'eau

Le brai, concassé et décapé superficiellement à la toile métallique jusqu'à surface brillante, est broyé dans un mixer sous atmosphère d'azote.

Dans un ballon de 6 litres à fond plat, muni d'un agitateur rotatif et d'une soupape à mercure, on introduit 10 g de brai pulvérisé et 3 litres d'éther saturé d'eau (l'éther a été au préalable déperoxydé par lavage avec une solution de sulfate ferreux). L'appareil est purgé à l'azote et maintenu à l'obscurité. On agite le mélange durant 120 heures. Au bout de ce temps la solution est filtrée sur filtre à plis et conservée sous azote dans un flacon gradué. L'évaporation à sec de 25 cm3 de solution permet de déterminer le taux d'extraction qui est de 54,3 %.

L'insoluble sur filtre est repris par 1500 cm3 d'éther saturé d'eau, réintroduit dans le ballon et agité durant 30 heures. La solution est filtrée sur filtre taré et lavée à l'éther jusqu'à filtrat incolore (500 cm3 d'éther). Le taux de cette nouvelle extraction est de 5,7 %.

Les solutions éthérées sont réunies et conservées à l'abri de l'air et de la lumière.

L'insoluble est séché sous vide jusqu'à poids constant 43,5 g).

Le taux moyen d'extraction est de 59,1 % au total. La solution éthérée est ensuite partiellement évaporée, de façon à amener sa concentration à 12,5 %.

I - b) Précipitation de la solution éthérée par l'alcool à 85°

L'étude de la précipitation de la solution hydro-éthérée par l'alcool à 85° a été effectuée sur 20 cm3 de solution éthérée; l'alcool est ajouté graduellement, centimètre cube par centimètre cube. Après chaque addition le précipité formé est centrifugé, décanté, lavé avec un mélange d'alcool, d'éther et d'eau, correspondant à la concentration de la solution au moment de la précipitation. Nous avons constaté

qu'il fallait un volume d'alcool égal au moins à 2,5 fois celui de la solution éthérée pour que cesse toute précipitation lors d'une addition ultérieure d'alcool. Le taux de précipitation est alors de 51 %. Toutefois, il semble que lorsqu'on opère sur des volumes de solution plus élevée , la quantité de brai précipité par le volume correspondant d'alcool soit plus faible et de l'ordre de 47 %.

200 cm3 de solution éthérée de concentration 12,5 % sont introduits dans un pot à centrifuger de 1000 cm3,fermé par un bouchon portant un entonnoir à robinet, un agitateur rotatif et deux tubes pour la circulation d'azote. On verse l'alcool en agitant rapidement (500 cm3 d'alcool à 85°). Le précipité est une masse noire goudronneuse que l'on centrifuge à 3000 t/mn durant 1/4 d'heure. La solution est filtrée sous azote, par succion au moyen d'une plaque de verre fritté; le récipient ayant servi à la précipitation est lavé avec un mélange d'alcool à 85° (125 cm3) et d'éther saturé d'eau (50 cm3).

La solution est alors évaporée à sec, sous vide dans un évaporateur rotatif ERAL et reprise par 500 cm3 de toluène.

Le précipité (fraction II) est repris par 500 cm3 de toluène également.

Les fractions I et II obtenues dans cette étude,après élimination des solvants ne sont pas entièrement solubles dans le toluène. Ainsi, la fraction I, non précipitable par l'alcool, laisse, par reprise au toluène, un insoluble allant de 1,7 à 3,1 %. La fraction II, reprécipitée par l'alcool, est de loin beaucoup plus soluble.

I - c) Extraction au toluène de la partie du brai insoluble dans l'éther

40 g de la partie insoluble dans l'éther saturé d'eau

sont agités deux fois pendant 10 heures avec 750 cm3 de toluène et deux fois pendant 20 heures avec 1000 cm3 de toluène, dans un appareil identique à celui utilisé pour l'extraction à l'éther. Le précipité est recueilli sur filtre taré, lavé au toluène jusqu'à filtrat incolore et séché sous vide jusqu'à poids constant. De la quantité d'insoluble formé, on déduit la concentration de la solution et le taux d'extraction qui est de 27,7 %.

Toutefois, la fraction soluble dans le toluène présente, après évaporation du solvant, une solubilité très appréciable dans l'éther saturé d'eau, caractérisée par la coloration jaune-orangé que prend l'éther au contact de cette fraction. Ceci provient de ce que les solubilités des constituants du brai dans différents solvants varient beaucoup lorsque ces constituants ont été séparés de tout ou partie du milieu original.

I - d) Résultats

Suivant ce fractionnement le brai GDF 1 présente les caractéristiques :

Soluble dans l'alcool et l'éther saturé d'eau: 29,8 %
Insoluble dans l'alcool, soluble dans l'éther saturé d'eau : 29,3 %
Insoluble dans l'éther saturé d'eau, soluble dans le toluène : 11,8 %
Insoluble dans le toluène : 28,2 %

Les pourcentages de chaque fraction étant rapportés au brai initial.

II - EXTRACTION DU BRAI AU TOLUENE ET A LA PYRIDINE

Les fractions du brai solubles directement dans le toluène (nous avons préféré le toluène au benzène qui présente un pouvoir solvant pratiquement identique, à cause de

sa moindre toxicité) puis la pyridine, s'obtiennent beaucoup plus facilement que les fractions précédemment décrites et, si elles contiennent une gamme de composés plus étalée, elles sont pourtant mieux définies comme en atteste la reproductibilité du taux d'extraction. De plus, nous avons évité ainsi les irrégularités de formation d'insoluble constatée lors de la reprise au toluène de fractions solubles dans l'alcool, tout en obtenant des solutions qui présentent l'avantage d'être directement extractibles par les liqueurs alcaline ou acide nécessaires à l'élimination des phénols et des bases.

II - a) Extraction au toluène

Le toluène employé est du toluène brut(105-115°) évaporé tout d'abord à l'évaporateur rotatif ERAL, ce qui élimine les fractions lourdes, puis rectifié à l'aide d'une colonne Vigreux (seule la coupe 109-112° a été conservée).

10 g de brai exactement, finement broyé sont extraits dans un poudrier de 500 cm3 à fermeture étanche par 100 cm3 de toluène, sur un agitateur à secousses, durant une heure. Le contenu du flacon est alors filtré sur filtre taré. Le filtre et l'insoluble qu'il contient sont réintroduits dans le poudrier avec 100 cm3 de toluène pur et agités de nouveau pendant une heure. L'insoluble est ensuite filtré sur filtre taré, lavé au toluène jusqu'à filtrat incolore (500 cm3) et séché jusqu'à poids constant. La concentration de la solution toluènique est déduite du poids de l'insoluble obtenu.

Trois essais effectués simultanément nous ont donné des quantités d'insoluble représentant 32,15 - 32,4 et 32,6 % du brai initial. Le taux d'extraction moyen est de 67,65 %.

II - b) Extraction à la pyridine

Cette extraction a été effectuée avec de la pyridine 113-117°, à raison de 100 volumes de pyridine pour une partie d'insoluble dans le toluène.

1 g de produit insoluble dans le toluène est introduit dans un erlenmeyer de 500 cm3 avec 100 cm3 de pyridine. On laisse reposer la suspension durant huit jours, en agitant de temps en temps. La solution est filtrée sur Gooch n°4; l'insoluble est lavé à la pyridine jusqu'à filtrat pratiquement incolore (200 cm3) puis au toluène bouillant (50 cm3) ce qui élimine une grande partie de la pyridine adsorbée sur le précipité. L'insoluble est séché sous vide jusqu'à poids constant.

Le taux d'extraction qui est de 42,2 % présente lui aussi une excellente régularité.

Les solutions obtenues par cette technique (toluèniques notamment) sont beaucoup plus stables que celles que l'on obtient par extraction à l'éther saturé d'eau, les quantités d'insoluble se déposant sur les parois des récipients sont pratiquement négligeables, même après un mois de conservation.

II - TRAITEMENT DES EXTRAITS TOLUENIQUES

L'extraction des solutions toluèniques obtenues suivant l'un ou l'autre des procédés décrits, visant à séparer la majeure partie des composés présentant des caractères acides (phénols notamment) ou basiques, a été effectuée suivant la méthode proposée par HUGUES et FLAVION (26)pour l'étude des goudrons et enrobés de goudrons routiers.

III - a) Extraction à la soude

Les fractions étudiées, en solution toluènique, sont lavées jusqu'à extraction totale par de la soude à 20 % en poids. A côté des solutions toluèniques contenant les compo-

sés n'ayant pas de fractions acides et aqueuses contenant les phénols alcalins solubles, nous avons obtenu d'importants dépôts goudronneux, noirs, adhérant fortement aux parois des récipients. Ces goudrons alcalins (phénates insolubles dans la soude à 20 %) ont été récupérés quantitativement par l'eau bouillante, et traitée par la soude à 1 % à l'ébullition. Tout comme HUGUES et FLAVION nous avons pu classer en trois groupes les substances ainsi extraites :

- "Phénols" P_1 : Composés solubles dans la soude à 20 %
- "Phénols" P_2 : Composés insolubles dans la soude à 20 %, mais solubles dans la soude à 1 %
- "Phénates" P_3: Composés précipités par la soude à 20 %, insolubles dans la soude à 1 %, qui pourraient être :

a) des sels de sodium insolubles dans l'eau et la soude à 1 % d'acides ou de phénols du brai

b) des substances non acides, mais insolubilisées dans le traitement de la solution toluènique du brai par les solutions aqueuses de soude.

Technique expérimentale :

La solution toluènique (770 cm3) est agitée durant une heure sur un agitateur à secousses, avec 40 cm3 de soude aqueuse à 20 % en poids. On laisse ensuite décanter durant 24 heures dans une ampoule à robinet et soutire la couche aqueuse. La couche toluènique est agitée une deuxième fois avec 40 cm3 de soude 20 % pendant une heure et décantée comme précédemment.

Les goudrons insolubles sont récupérés par 250 cm3 d'eau bouillante puis portés 20 minutes à l'ébullition en présence d'une quantité de soude telle que la concentration totale de la solution soit de 1 %. On laisse refroidir et filtre sur filtre taré les "phénates" P_3 .

Le filtrat est neutralisé par HCl concentré, ce qui précipite les "Phénols" P_2 que l'on filtre sur filtre taré, lave et sèche à poids constant. La solution sodique à 20 % contient les "phénols" P_1 à l'état de phénates. Cette solution est acidifiée par HCl concentré et extraite par 100 cm3 d'éther. La couche éthérée est lavée jusqu'à neutralité et évaporée sous vide dans un récipient taré. La liqueur toluènique est alors lavée à l'eau jusqu'à neutralité.

Les "phénols" P_1 se présentent sous forme d'une huile rougeâtre d'odeur créosotée caractéristique, tandis que les "phénols" P_2 et P_3 sont des goudrons bruns ou noirs donnant des huiles en présence de la moindre trace de solvant organique.

III - b) Extraction à l'acide chlorhydrique

Les solutions toluèniques, extraites ou non par la soude, sont traitées de la même façon par de l'acide chlorhydrique à 10 %, ce traitement a provoqué la formation de chlorhydrates solubles et insolubles que nous avons séparés en deux groupes :

- Bases B_1 : Bases dont les chlorhydrates sont solubles dans l'acide chlorhydrique aqueux à 10 %
- Chlorhydrates" B_2 : composés solubles dans le toluène mais insolubles dans l'acide chlorhydrique à 10 % qui pourraient être:

a) des chlorhydrates de bases, insolubles dans HCl 10%

b) des substances non basiques mais insolubilisées par l'acide chlorhydrique au cours du traitement de la solution toluènique de brai.

Technique expérimentale :

La solution toluènique (700 cm3) est agitée durant 1 heure avec 50 cm3 d'acide chlorhydrique 10 %. On laisse

décanter 24 heures et soutire la couche aqueuse(que l'on filtre sur filtre taré si besoin est). La couche toluènique est soumise une deuxième fois au même traitement, décantée et filtrée sur filtre taré. Les récipients sont ensuite lavés à l'eau froide, de façon à récupérer la totalité des chlorhydrates insolubles adhérant aux parois. Ces eaux de lavage sont filtrées sur le même filtre que la solution toluènique; sur ce filtre on obtient les "chlorhydrates" B_2 qu'on lave au toluène et à l'eau, puis sèche à l'air jusqu'à poids constant.

La solution chlorhydrique à 10 % contient les bases B_1 . On la neutralise par l'ammoniaque concentrée et l'extrait à l'éther (100 cm3). La couche éthérée lavée jusqu'à neutralité donne les bases B_1 par évaporation sous vide, dans une capsule tarée.

En général, nous avons procédé d'abord à l'extraction des phénols, puis à celle des bases. Toutefois, si l'on procède à l'élimination des bases avant celle des phénols, la décantation de la couche aqueuse, rendue plus difficile par suite de l'abondance des insolubles, est facilitée en ajoutant à la suspension, plusieurs fois 100 cm3 d'eau ou d'acide chlorhydrique dilué, avant de soutirer la couche aqueuse. Celle-ci se sépare ainsi beaucoup mieux sans que les solubilités des différentes fractions soient affectées.

Les bases B_1 sont des huiles brunes, d'odeur âcre; les "chlorhydrates" B_2 sont des poudres brunes qui libèrent HCl sous l'action du vide ou par simple chauffage.

III - c) Extraction à l'acide perchlorique

Nous avons complété dans quelques cas, l'élimination des bases par extraction perchlorique, suivant la technique de HUGEL (27).

Après traitement chlorhydrique, la solution toluènique est agitée six fois de suite durant 1 heure avec 100 cm3 d'acide perchlorique à 65 %. Entre chaque opération, on laisse reposer la suspension pendant 2 heures, ajoute 300 cm3 d'eau et soutire la couche aqueuse.

Le précipité de "perchlorates" insolubles est recueilli sur verre fritté puis lavé au toluène, à l'acide perchlorique et à l'eau.

L'ensemble des solutions perchloriques est neutralisé par l'ammoniaque concentrée et extrait par 200 cm3 d'éther. La couche éthérée après lavage, donne par évaporation les bases B_3 qui sont des bases trop faibles pour être extraites par l'acide chlorhydrique et extractibles uniquement par $HClO_4$ concentré.

Le précipité noir de "perchlorates" insolubles est repris par 150 cm3 de soude en solution dans le méthanol à 10 %. La suspension obtenue, de teinte rougeâtre, est filtrée sur filtre taré. Les "bases" B_4 ainsi obtenues sont lavées au méthanol, puis à l'eau et séchées sous vide.

Les "bases" B_4 peuvent être:

a) des bases très faibles, dont les perchlorates sont insolubles

b) des substances insolubilisées par le traitement perchlorique de la solution toluènique.

V - RESULTATS

L'analyse des phénols et des bases a été effectuée sur la fraction du brai soluble dans l'alcool à 85° et l'éther saturé d'eau, ainsi que sur la fraction du brai soluble directement dans le toluène.

La fraction soluble dans l'alcool et l'éther représente 29,8 % du brai total et contient :

insoluble toluène ..... 1,7 à 3,1 %

Soluble toluène
- fractions phénoliques
  - P_1 = 0,5 %
  - P_2 = 1,8 %
  - P_3 = 2,7 %
- fractions basiques
  - B_1 = 2 %
  - B_2 = 0 %
- neutres par différence : 91 %

Le brai GD F_1 présente les caractéristiques suivantes :

insolubles ..... 18,7 %

soluble pyridine, insoluble toluène: 13,65 %

soluble toluène ..... 67,65 %
- Phénols
  - P_1= 1,0 %
  - P_2= 2,0 %
  - P_3= 5,9 %
- Bases
  - B_1= 2,7 %
  - B_2= 4,1 %
  - B_3= 0,4 %
  - B_4=16,1 %
- Neutre (par dif.) =67,8 %

N.B. Ces résultats représentent la moyenne de trois analyses effectuées simultanément.

CHAPITRE II - ETUDE DES PHENOLS ET DES BASES EXTRAITS DES SOLUTIONS TOLUENIQUES DE BRAI

L'extraction des solutions toluèniques de brai par la soude et l'acide chlorhydrique, telle que nous l'avons définie dans le précédent chapitre nous a permis de classer les phénols et les bases d'après leur solubilité dans la soude à 20 % ou à 1 % et l'acide chlorhydrique à 10 %, c'est-à-dire en principe d'après leur taille moléculaire. Nous avons donc cherché à préciser dans la mesure du possible, les différents caractères des phénols P et des Bases B en utilisant pour cela divers procédés tels que la chromatographie sur papier, l'acétylation, la formation de picrates ou, pour les phénols P_3 et les bases B_2, la régénération par des solutions acides ou alcalines.

- ETUDE DES PHENOLS

I - a) Phénols P_1

Les phénols P_1, entièrement solubles dans la soude à 20 %, contiennent vraisemblablement la plupart des phénols simples du brai. La liste des phénols isolés dans le brai et le goudron de houille, donnée par SY et LEJEUNE (28) ou par THE COAL TAR DATA BOOK (29), montrent que la majorité de ces dérivés possède une condensation en noyaux benzèniques inférieure à 5.

Cependant, le spectre d'absorption dans l'ultra-violet des phénols P_1 ne présente que deux maxima pour 253 et 284 mμ, n'émergeant que peu d'un fond spectral intense, ce qui prouve la complexité de la fraction P_1.

Pour tenter d'obtenir une séparation des phénols P_1 les plus simples, nous avons effectué une série de chromato-

graphies sur papier WHATMAN N°1 utilisant divers solvants suivant les techniques ascendante et descendante. Nous avons choisi les solvants, d'après les données de la littérature, en tenant compte, d'une part de l'acidité, d'autre part de l'aromaticité de la fraction P_1.

Les chromatogrammes ont été révélés par fluorescence en lumière ultraviolette, en présence parfois de vapeur d'ammoniaque. Les réactifs colorés habituels des phénols (paranitraniline, acide sulfanilique et benzidine diazotée, chlorure ferrique), s'ils donnent des réactions colorées avec l'ensemble de la fraction P_1 , ne sont pas capables de révéler toutes les taches des chromatogrammes. L'analyse des produits séparés, lorsque nous avons obtenu des taches suffisamment nettes et définies, a été poursuivie par élution à l'éther, puis spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet.

Nous avons utilisé les solvants suivants:

1 - Butanol, pyridine, solution aqueuse saturée de NaCl (10/10/20) solvant employé par EVANS, PARR et EVANS (30) pour la séparation d'acides phénoliques et des produits d'oxydation de composés aromatiques. La révélation du chromatogramme montre aucune séparation et présente une importante trainée.

2 - Butanol-benzène-eau (1/19/20); ce solvant, utilisé par RILEY (31) pour la séparation des polyphénols, ne nous a pas donné de séparation nette, la plupart des produits n'étant pas entrainés.

3 - Cyclohexane, chloroforme, ethanol (60/140/6), solvant utilisé par HUDECEK (32) pour séparer divers phénols isomères (crésols notamment). Pas de séparation.

4 - Benzène-Cyclohexane (1/10) Solvant permettant, selon SCHLEEDE (33) la séparation des hydroxy hydrindène. Par exposition à la lumière ultraviolette, le chromatogramme montre

deux taches ayant des Rf de 0,69 et 0,63. Ces taches ne donnent aucune des réactions colorées des phénols et possèdent des spectres d'absorption U.V. identiques (maximum à 285 mu, minimum à 268 mu, inflexion à 248 et 315 mu) que nous n'avons pu identifier.

5 - Butanol saturé par le mélange tampon ammoniaque 1,5 N et carbonate d'ammonium 1,5 N.

Nous avons observé deux taches très distinctes: l'une de Rf = 0,92 donnant une fluorescence bleue en lumière de Wood, l'autre de Rf = 0,65 ne donnant cette fluorescence qu'en présence de vapeur d'ammoniaque. Les spectres d'absorption de ces deux taches, très différents l'un de l'autre, ne montrent qu'une série de points d'inflexion et n'ont pu être identifiés.

6 - Butanol saturé d'ammoniaque 2N

Les résultats obtenus avec ce solvant sont assez voisins de ceux qui ont été observés avec le solvant n°5. Nous avons observé 3 taches dont les caractéristiques sont :

R_f = 0,92, Fluorescence en lumière ultraviolette
Pas de spectre U.V. caractéristique

R_f = 0,81, Fluorescence en lumière ultraviolette
spectre U.V.: maxima 298 et 322 mu
minima 268 et 308 mu
inflexion 245 et 292 mu

R_f = 0,62, Fluorescence bleue en lumière U.V., avec NH_3 seulement
spectre U.V.: maxima 285 et 320 mu
minima 270 et 308 mu
inflexion 245 et 292 mu

7 - Méthanol-éther de pétrole-benzène(10/80/10)

Divers essais ont été effectués en utilisant soit de l'éther de pétrole Eb $<$ 60°, soit de l'éther de pétrole 75° $<$ Eb $<$85°. Les Rf des nombreuses taches obtenues

(jamais moins d'une dizaine) sont difficilement reproductibles, vu la grande volatilité et les possibilités de démixion de ce solvant.

8 - Butanol-acide acétique-eau (40/10/50)

Obtention d'une tache diffuse, de Rf = 0,96. Cette tache de fluorescence bleue a donné une coloration rose avec la benzidine diazotée.

9 - Acide acétique-eau (60/40)

Nous avons obtenu trois taches à l'aide de ce solvant:

9_A , fluorescence bleue en lumière U.V. Rf = 0,85
9_{13}, fluorescence violette Rf = 0,80
9_C , fluorescence bleue Rf = 0,73

De plus, la tache 9_B donne, par révélation avec la benzidine diazotée, une coloration rose violacée

10 - Acide formique, méthanol, eau (1/5/5)

Observation de quatre taches :

10_A, fluorescence bleu pâle en U.V. Rf = 0,70
10_B, fluorescence violette Rf = 0,67
10_C, fluorescence bleue Rf = 0,60
10_D, fluorescence bleu pâle Rf = 0,54

parmi lesquelles seule la tache 10_B donne une coloration violette avec la benzidine diazotée.

11 - Méthanol-eau (90/10)

Ce solvant utilisé suivant la technique ascendante, donne une seule tache de Rf = 0,83; en utilisant la technique descendante cette tache se dédouble, donnant :

11_A, fluorescence violette Rf = 0,82
11_B, fluorescence bleue Rf = 0,75

De plus, par révélation du chromatogramme à la benzidine, on obtient une zone de coloration violette et de Rf = 0,78 : 11_C .

Par chromatographie comparée, nous avons pu constater que les taches 9_B, 10_B et 11_C possédaient des Rf et donnaient des réactions colorées identiques à celles de deux phénols synthétisés au laboratoire: le phénanthrol-1 et le phénanthrol-9. Les taches 9_B, 10_B et 11_C ont donc été éluées à l'éther et rechromatographiées respectivement dans les solvants 10, 11 et 9. Les taches obtenues après cette deuxième chromatographie ont été éluées et étudiées au spectrophotomètre U.V. Malheureusement, les spectres obtenus n'ont pas montré de caractéristiques suffisantes pour permettre de conclure à la présence du phénanthrol-1 et du phénanthrol-9 dans les phénols P_1 du brai.

Il faut remarquer que, pour toutes les chromatographies effectuées, une grande partie des produits déposés sur le papier n'est pas entraînée par le solvant quel qu'il soit; la ligne des bases de nos chromatogrammes a toujours montré une coloration brunâtre importante, alors que les taches formées sont incolores pour la plupart.

Les phénols P_1 du brai contiennent donc, à côté d'individualités simples parmi lesquelles se trouvent peut-être le phénanthrol-1 et le phénanthrol-9, des produits acides de condensation en carbone élevée et de structure complexe.

I - b) Phénols P_2 et Phénates P_3

Les phénols P_2, s'ils présentent des caractères phénoliques certains (réaction colorée avec les amines diazotées par exemple) sont des composés beaucoup moins simples que les Phénols P_1. La chromatographie sur papier des phénols P_2 , à l'aide des solvants décrits ci-dessus, ne nous conduit à aucun chromatogramme intéressant la plupart des produits n'étant pas entraînée par le solvant, ou donnant de fortes traînées.

Nous avons procédé néanmoins à un dosage des fonctions phénoliques par acétylation, de façon à connaître l'importance

relative des groupements hydroxyles par rapport à l'ensemble de la fraction P_2.

500 mg de phénols P_2 ont été traités par 5 cm3 de mélange anhydride acétique-pyridine(10/20) à l'ébullition pendant 1 heure. Après refroidissement lent à 50°, on ajoute 10 cm3 d'eau, agite violemment et titre l'acide acétique en excès par la soude N/2. Un essai à blanc permet de connaître, par différence, la quantité d'anhydride acétique consommée. Cette méthode a révélé pour les Phénols P_2 une teneur en groupements hydroxyle de 5,1 %.

La nature phénolique de la fraction P_3 est beaucoup moins certaine. En effet, cette fraction peut contenir, outre des phénates P_1 et P_2 entraînés au cours de l'extraction, des produits n'ayant aucun caractère phénolique et ayant été insolubilisés par le traitement alcalin de la solution toluènique de brai. Le taux de groupements hydroxyles acétylables n'est pour cette fraction que de 2,6 %, en supposant que tous les -OH libres ont été saponifiés par la soude lors de l'extraction et se trouvent sous forme de groupement -ONa.

Nous avons, du reste tenté d'hydrolyser ces phénates par une solution acide et de vérifier la solubilité des "phénols" obtenus dans le toluène, puis la soude à 20 % et à 1 %.

La régénération des phénates P_3 a été tentée au moyen d'acide chlorhydrique en solution alcoolique à 15 % environ (les phénates ne sont absolument pas mouillés par la solution aqueuse d'HCl). Après 4 heures d'agitation à la température ordinaire, la suspension est diluée par l'eau et l'alcool chassé sous vide. Nous avons récupéré 91,7 % de "phénols" par rapport aux phénates traités, ainsi que quelques % de produits solubles dans l'acide chlorhydrique dilué et reprécipitation par l'ammoniaque. Ces produits, de caractère basique résultent vraisemblablement de la rupture, en milieu acide, de

combinaisons moléculaires phénols-bases, qui seraient stables en milieu alcalin. De telles associations moléculaires, déjà signalées par WILLE (34) (association phénols, crésols ou Xylènols-pyridine), MATHES (35) (association entre aniline, pyridine, quinoléine et des phénols simples, principalement des méthyl-phénols) et PARANT (36) résulteraient de forces d'attraction entre composés de polarités différentes, forces beaucoup plus puissantes que celles qui règlent habituellement le partage d'un corps dissous entre deux solvants non miscibles, donc l'extraction par la soude des solutions toluèniques de brai. Il est d'ailleurs très vraisemblable que ce phénomène soit responsable des taux anormalement élevés en bases B_1 et B_2 que nous avons observés lorsqu'on effectue le traitement acide des solutions toluèniques avant le traitement alcalin, l'accroissement en B_1 et B_2 résultant de la dissolution d'une partie des phénols dans la solution des chlorhydrates de bases.

Sur les phénols P_3 régénérés nous avons procédé à une extraction au toluène (taux d'insoluble = 63 %) suivie d'une extraction à la soude 20 % de la solution toluènique.

Le bilan de ce traitement est :

P_1	= 2,5 %
P_2	= 1,0 %
P_3	= 21,3 %
Composés neutres	11,8 %
Insoluble toluène	63 %

On voit donc que 20 % seulement des "phénates" P_3 sont des composés répondant à la définition que nous avions donnée de cette fraction: sels de sodium, insolubles dans la soude à 20 % et à 1 %, de phénols solubles dans le toluène.

I - ETUDE DES BASES

II - a) Bases B_1

L'étude des Bases B_1 a été faite, comme celle des phénols P_1, par chromatographie sur papier Whatman n°1. Les différents solvants utilisés ne nous ont pas permis d'obtenir une séparation aussi nette que celle de certains des phénols P_1. Les chromatogrammes ont montré, pour la plupart des cas, des trainées de fluorescence bleue en lumière ultraviolette, présentant des zones alternativement bleu pâle, violette, bleu-soutenu et jaune.

Parmi les solvants utilisés :

Phénol-eau (80/20)
Butanol-pyridine-eau saturée de NaCl(10/10/20)
Butanol-benzène-eau (1/19/20)
Acide acétique-eau (60/40)
Butanol saturé d'ammoniaque 2N
Acide acétique-eau (15/85)
Méthanol-eau (90/10)
Méthanol-benzène-éther de pétrole (10/10/80)

Seuls,les trois derniers révèlent quelques taches d'ailleurs peu nettes.

Dans le but de simplifier le mélange des bases B_1 , nous avons effectué divers essais de formation des picrates sur la solution éthérée de B_1.

Ces picrates ont été formés par action soit d'une solution hydrométhanolique, soit d'une solution aqueuse saturée d'acide picrique, sur les chlorhydrates des bases B_1. Les picrates insolubles sont recueillis sur filtre et cristallisés dans le méthanol, puis l'éthanol. Ils sont ensuite décomposés par une solution concentrée de carbonate d'ammonium. Les bases ainsi régénérées sont extraites à l'éther et lavées au carbonate d'ammonium, puis à l'eau.

Par chromatographie de cette solution éthérée, nous avons pu observer quelques taches, de fluorescence faible, tandis que la traînée avait pratiquement disparu .

Solvant		Rf	Fluorescence
Acide acétique	15	0,60	bleue
Eau	85	0,63	violette
méthanol	90	0,79	bleue
eau	1010	0,73	violette
méthanol	10	0,61	bleue
éther de pétrole	80		
benzène	10	0,53	violette

Ces taches ne présentaient pas de spectres d'absorption caractéristique dans l'ultraviolet n'ont pu être identifiées.

II - b) Bases B_2

Suivant le principe appliqué aux phénates P_3, nous avons effectué la régénération des bases B_2 à partir de leurs chlorhydrates par action de l'ammoniaque 2N sous agitation. Le rendement de cette régénération est de 92 %.

L'analyse élémentaire de ces bases et de leurs chlorhydrates a donné:

Chlorhydrates	%	C : 86,34	H : 4,91	N : 2,90
Bases	%	C : 87,60	H : 4,61	N : 2,99

Résultats montrant que 270 g de bases B_2 contiennent 1 atome d'azote basique.

Les bases libres ont été extraites au toluène froid par agitation durant 1 heure; la solution toluènique a été ensuite lavée à la soude 20 % et à l'acide chlorhydrique 10 %.

Le bilan de cette extraction est :

Phénols	0 %
Bases B_1	2,9 %
Chlorhydrates B_2	38,8 %
Composés neutres solubles dans le toluène	16,3 %
Insolubles dans le toluène	41,9 %

Ce que nous avons appelé "chlorhydrates B_2" renferme donc :

- des Bases B_1, solubles, entraînées au cours de l'extraction chlorhydrique

- des Bases B_2, dont les chlorhydrates sont insolubles, en quantité très appréciable

- des composés neutres, précipités par le traitement acide de la solution toluènique, ne pouvant se resolubiliser que partiellement dans le toluène.

CHAPITRE III - EVOLUTION THERMIQUE DU BRAI DE HOUILLE

INTRODUCTION

L'insolubilisation progressive du brai dans les solvants organiques sous l'action de la chaleur peut être interprétée comme la conséquence de condensations thermiques entre molécules présentes dans le brai, aboutissant à la formation de composés de poids moléculaire plus élevé.

Ces condensations ont lieu entre des individualités chimiques possédant certains caractères de réactivité, dûs, soit à la présence de groupements mobiles pouvant être des atomes d'hydrogène, des radicaux alcoyles, hydroxyles ou carbonyles, des fonctions acides ou basiques, soit à l'instabilité de certains cycles aromatiques ou hétérocycles, susceptibles de s'ouvrir en donnant des centres actifs à partir desquels s'effectuent les condensations. Du fait de la réactivité particulière des phénols et des amines aromatiques nous nous sommes demandé si les constituants acides et basiques solubles présents dans le brai et dont nous étions à même d'effectuer le dosage jouaient un rôle important et quels mécanismes régissaient leur évolution au cours du vieillissement thermique du brai de houille.

Au cours de notre étude, nous avons cherché à mettre au point un procédé de vieillissement suffisamment important pour n'être pas marqué par l'évolution spontanée du brai ou de ses solutions et présentant une bonne reproductibilité, ce qui était indispensable pour la confrontation des résultats.

L'étude du vieillissement thermique a été faite en considérant :

- l'apparition progressive d'insoluble
- l'évolution des fractions acides et basiques au cours du chauffage.

I - RECHERCHE DE CONDITIONS OPTIMA POUR LE TRAITEMENT THERMIQUE

Le choix du domaine de température a été dicté par deux impératifs opposés:

- Il était nécessaire d'obtenir un degré d'insolubilisation suffisamment important pour permettre une interprétation correcte des résultats en fonction de la précision assez limitée des mesures (récupération complète des produits insolubles après traitement thermique notamment); il fallait aussi que l'insolubilisation due au chauffage dépasse largement l'insolubilisation spontanée du brai. Ces considérations nous ont porté à envisager un domaine de température assez élevé.

- Il était nécessaire d'autre part de rester en deçà des températures pour lesquelles les diverses formes aromatiques elles-mêmes donnent naissance à des condensations. Ainsi le benzène, à 750°, est transformé en radicaux phényles libres qui, par refroidissement, se condensent pour donner du biphényle avec un rendement de 50 %.

A la suite de divers essais, une température comprise entre 350 et 400°C nous a paru répondre favorablement à ces deux conditions.

La durée du traitement était, elle aussi, soumise aux mêmes obligations. Les essais effectués nous ont conduit à utiliser un traitement assez prolongé qui a été, pour tous nos essais de 100 heures.

En effet, un extrait toluènique direct, chauffé à 300° durant 4 heures donne un insoluble dans le toluène de 5,0 %, alors qu'un chauffage d'une durée de 100 heures, dans les mêmes conditions nous a donné un insoluble de 26,4 %.

Nous avions d'autre part la possibilité d'opérer, soit à pression constante, soit à volume constant. Si la première de ces deux alternatives se rapproche beaucoup plus des conditions d'utilisation industrielle, elle présente l'inconvénient

de s'accompagner d'une distillation partielle des produits les plus volatils qui sont ainsi soustraits du milieu réactionnel. La reproductibilité des mesures risque par là-même de s'en trouver altérée, des facteurs tels que la vitesse de chauffage, le débit du gaz inerte, la température ambiante intervenant trop directement.

Ainsi une série d'essais entrepris sur la fraction du brai soluble dans l'alcool nous a donné, par chauffage sous azote à la pression atmosphérique, des quantités d'insolubles allant de 4,2 à 11 %. Par contre, le chauffage d'extraits toluèniques directs provoque l'apparition d'un insoluble de 26,4 % en opérant à pression constante, et de 25,8 % en opérant à volume constant (Tube scellé).

La série la plus importante de nos essais a porté sur la fraction directement soluble dans le toluène, beaucoup plus facilement accessible et mieux définie quantitativement que la partie du brai soluble dans l'éther saturé d'eau et d'alcool; elle contient en outre, des quantités de phénols et de bases surtout, nettement supérieures. Néanmoins quelques essais ont été effectués sur la fraction renfermant les constituants les plus solubles du brai, de façon à vérifier les résultats obtenus avec la fraction toluènique, en ce qui concerne les transformations des phénols et des bases notamment (Nous avons vu en effet que cette fraction ne contient pas de bases B_2).

III - TECHNIQUES OPERATOIRES

III - a) Traitement thermique à pression constante

La solution de brai est évaporée à sec dans un ballon rodé de 1000 cm3 en utilisant l'évaporateur ERAL. Le ballon est ensuite muni d'un réfrigérant droit ascendant et d'un tube pour l'arrivée d'azote. L'appareil est purgé à l'azote

et chauffé au bain métallique jusqu'à 300° (température du bain), cette température étant atteinte en une demi-heure. Pendant toute l'opération on maintient un léger débit d'azote à l'intérieur du ballon. Lorsque la durée du traitement a été jugée suffisante, on laisse refroidir l'appareil. Le contenu du ballon est alors repris par 250 cm3 de toluène et filtré sur filtre taré. L'insoluble sur filtre est lavé jusqu'à filtrat incolore, ce qui nécessite environ 250 cm3 de toluène, et séché sous vide jusqu'à poids constant.

La solution toluènique est soumise au dosage des phénols et des bases suivant la méthode précédemment décrite.

III - b) Traitement thermique à volume constant

La fraction soluble dans le toluène, après évaporation du solvant, est repris par une quantité de toluène aussi faible que possible (50 à 100 cm3) et introduite dans un tube en verre pyrex épais, à fond rond, de diamètre 23 mm et de longueur 60 mm. Le toluène est ensuite chassé par distillation, d'abord à la pression ordinaire, puis sous un vide de 15 mm de mercure, et enfin sous 0,5 mm Hg.

Le tube est scellé sous vide, après plusieurs balayages à l'azote R. La pression à l'intérieur du tube est de l'ordre du millimètre de mercure.

Le tube introduit dans une cartouche d'acier, est alors chauffé durant 100 heures à la température de 360-370° dans un four électrique. A l'ouverture du tube se manifeste un dégagement d'hydrogène sulfuré (caractérisé par son odeur et par un papier à l'acétate de plomb) et d'ammoniac(fumées blanches en présence d'HCl). Le contenu du tube est repris plusieurs fois au toluène froid et transvasé dans un erlenmeyer. On le filtre sur creuset de verre fritté, taré, après l'avoir laissé reposer plusieurs jours, de manière à laisser s'établir l'équilibre solvant-soluté. L'insoluble est lavé au

toluène jusqu'à filtrat incolore, puis séché sous vide jusqu'à poids constant.

A partir de la solution toluènique on effectue le dosage des phénols et des bases.

IV - RESULTATS

IV - a) Traitement thermique à pression constante

Le traitement thermique de la fraction du brai soluble dans l'alcool et l'éther saturé d'eau, effectué sous azote à la pression atmosphérique, à température de 300° durant 4 heures a donné des taux d'insolubles dans le toluène variant de 4,2 à 11 %.

Les teneurs en phénols et en bases avant et après le traitement ont été :

Essais	Insoluble toluène	P_1	P_2	P_3	B_1	B_2
Fraction initiale	1,7 à 3,1 %	0,5%	1,8%	2,7%	2 %	0 %
Fraction traitée	4,2 à 11 %	0,6%	2,4%	2 %	1,9%	1 %

IV - b) Traitement thermique à volume constant

La plus importante série des essais effectués a porté sur la fraction du brai directement soluble dans le toluène qui a été soumise au traitement thermique en tube scellé, dans les conditions décrites ci-dessus.

Pour cette étude nous avons adopté le plan suivant:

A - Extraction du brai par le toluène; élimination des phénols de la fraction soluble; détermination de l'insoluble dans le toluène ainsi apparu; comparaison des teneurs en phénols et en bases des fractions solubles avant et après chauffage.

B - Extraction du brai par le toluène; élimination des phénols de la fraction soluble et même processus ultérieur qu'en A.

C - Extraction du brai par le toluène; élimination des bases de la fraction soluble et même processus ultérieur qu'en A.

D - Extraction du brai par le toluène; élimination des phénols et des bases de la fraction soluble et même processus ultérieur qu'en A.

E - Extraction du brai par le toluène; élimination des phénols des bases et extraction perchlorique de la fraction soluble; même processus ultérieur qu'en A.

F - Chauffage du brai; extraction au toluène; détermination de l'insoluble et des teneurs en phénols et en bases de la fraction soluble.

Les expériences A,B,C,D et E étaient destinées à la détermination de l'influence des phénols et des bases sur la formation d'insoluble par chauffage et à l'étude des modifications des fractions phénoliques et basiques, l'expérience F à la détermination de l'influence éventuelle de la fraction du brai insoluble dans le toluène sur la formation d'insoluble par chauffage.

Le tableau III rassemble les résultats obtenus. La nomenclature des expériences correspond à celle qui a été définie dans le plan de travail. Chaque expérience correspond à la moyenne du nombre d'essais indiqué entre parenthèses.

Ic exprimé en % du poids de la fraction soluble dans le toluène avant chauffage, est l'insoluble résultant du traitement thermique.

I est l'insoluble total, I = fraction du brai initial insoluble dans le toluène + I_A rapporté cette fois au poids du brai initial.

P_1, P_2, P_3, B_1, B_2 sont exprimés en % de la partie soluble dans le toluène après chauffage.

TABLEAU III

Essai	Ic(%)	I %	P_1 %	P_2 %	P_3 %	B_1 %	B_2 %
Brai Initial		32,3 %	1,0 %	2,0%	5,9 %	2,7 %	4,1 %
A (3)	25,8	49,3	0,7	0,6	1,7	2,3	6,8
B (3)	23,9	4,8	0,3	0,0	0,8	2,3	6,9
C (2)	11,9	40,0	0,5	0,4	3,3	0,9	2,4
D (3)	22,1	44,5	0,3	0,0	1,0	0,3	5,2
E (1)	20,7	42,8	0,4	0,0	0,8	0,1	1,7
F (2)		44,3	0,85	0,9	1,4	2,6	5,8

V - DISCUSSION

V - a) Insolubilisation thermique

Le chauffage à 360-70°C pendant 100 heures de la fraction du brai soluble dans le toluène insolubilise environ le quart de cette fraction ce qui correspond à peu près à 20 % du brai. L'insoluble total atteint après traitement environ la moitié du brai initial (Expérience A).

Dans les mêmes conditions, le chauffage du brai initial conduit à une insolubilisation légèrement inférieure(abaissement du taux d'insoluble de 5 %, expérience F), ce qui exclut l'éventualité d'une participation de la fraction du brai insoluble dans le toluène, à l'apparition de l'insoluble par chauffage.

Les extractions alcaline (expérience B), puis chlorhydrique (expérience D) et perchlorique (expérience E) entraînent un abaissement progressif de l'insoluble apparu au cours du chauffage de 25,8 à 20,7 %. Cependant, en valeur relative, cet abaissement reste inférieur à 20 %.

De ces résultats on peut déduire que les substances extraites, c'est-à-dire les constituants phénoliques et basiques, de la fraction du brai soluble dans le toluène ne jouent pas un rôle prépondérant dans la formation d'insoluble par chauffage à 360-70°C pendant 100 heures.

Il faut toutefois remarquer que la seule extraction chlorhydrique (expérience C) provoque un abaissement relatif du taux d'insoluble, supérieur à 50 %. La véritable raison de ce phénomène nous est restée inconnue.

Il nous a semblé intéressant de comparer les résultats de cette étude à ceux publiés par HUGUES et LERPINIERE (37), d'une part, GREENHOW et SMITH(38) d'autre part. Les premiers ont étudié la formation d'insoluble par chauffage à l'air, en couche mince, à 125°C durant 100 heures d'un goudron routier (GDF 3) et de ses extraits toluèniques, privés ou non des constituants acides ou basiques. Ils ont pu observer que le taux d'insoluble formé lors du chauffage était abaissé de 11,5 à 8,4 % par l'extraction alcaline préalable, de 11,5 à 7 % par l'extraction alcaline et chlorhydrique, et de 11,5 à 3,35 % par l'extraction alcaline, chlorhydrique et perchlorique. D'où la conclusion que, dans ces conditions de chauffage et pour le goudron utilisé, les constituants acides et basiques jouent un rôle très important dans la formation de l'insoluble. Ces auteurs observent de plus, que la même technique de chauffage appliquée aux brais conduit à des augmentations beaucoup plus restreintes de l'insoluble dans le toluène (1,6 à 5 % par rapport au brai initial), augmentations qui semblent d'ailleurs proportionnelles à l'importance de

la fraction du brai soluble dans le toluène.

GREENHOW et SMITH (38) ont étudié l'influence de l'extraction alcaline et acide de quelques goudrons de basse température sur le rendement en brai obtenu par distillation de ces goudrons. Alors que ce rendement n'est que très peu abaissé par l'extraction chlorhydrique (43,2 au lieu de 44,3 %), il est abaissé à 32,6 % par extraction alcaline, et à 23,5 % par extraction alcaline et chlorhydrique. Ceci montre l'influence très nette des constituants phénoliques et basiques sur la formation du brai par distillation des goudrons primaires.

La fraction de brai insoluble dans le benzène, si elle est très fortement diminuée par l'extraction alcaline préalable du goudron (4,4 au lieu de 24 %) ou par l'extraction alcaline et chlorhydrique (6,9 %), n'est pas affectée par l'extraction chlorhydrique seule (27,5 %).

De l'ensemble de ces résultats, on peut tirer la conclusion suivante :

L'influence des constituants phénoliques et basiques des goudrons et des brais sur la formation d'insoluble dans le toluène par chauffage paraît diminuer progressivement lorsqu'on passe des goudrons de basse température aux goudrons de haute température, et des brais mous aux brais durs, c'est-à-dire lorsqu'on augmente la proportion des constituants fortement condensés de poids moléculaire élevé.

La complexité des brais rend particulièrement difficile l'interprétation de ces résultats, mais il nous semble néanmoins possible d'en rendre compte en grande partie par un accroissement de l'aptitude des constituants "neutre" du brai à la condensation thermique lorsque leur poids moléculaire augmente.

En effet, HUGUES (39) a observé que le chauffage à 300°C pendant 8 heures en tube scellé de la fraction d'un brai soluble dans la pyridine et insoluble dans le toluène suffit à en insolubiliser 92 % dans la pyridine, alors que le traitement que nous avons effectué sur la fraction soluble dans le toluène, beaucoup plus énergique (370°C pendant 100 heures) n'en insolubilise que 25 % dans le toluène.

Toutefois, cette hypothèse n'a qu'une valeur moyenne, car l'aptitude des composés aromatiques à la condensation thermique varie considérablement avec leur structure, comme on peut le déduire, en particulier, des travaux de MADISON et ROBERTS (40) sur la pyrolyse à 475-500°C durant 30 à 90 minutes de toute une série d'aromatiques purs et d'hétérocycles. Ces auteurs ont ainsi observé une réactivité beaucoup plus grande pour les anthracéniques que pour les non anthracéniques et pour les aromatiques alcoylés que pour les non alcoylés.

Il faut également souligner que l'extraction alcaline ou acide telle que nous l'avons effectuée n'a vraisemblablement pas éliminé du brai la totalité des composés présentant des caractères acides ou basiques surtout si ceux-ci sont très faibles. Cette extraction est certainement d'autant moins totale que le poids moléculaire des composés phénoliques et basiques augmente, le caractère acide ou basique s'estompant progressivement (ici encore avec des variations importantes suivant la structure). Comme nous ne pouvons juger dans nos expériences que de l'influence des constituants phénoliques et basiques extraits en milieu alcalin ou acide, ce caractère partiel de l'extraction peut également contribuer de façon notable aux faits observés.

V - b) Teneurs en constituants phénoliques et basiques de la fraction restée soluble dans le benzène

V-b)-1- Constituants phénoliques

La comparaison des fractions phénoliques des solutions toluèniques avant et après chauffage (expériences A, C et F) met en évidence une diminution générale, mais très inégale de ces fractions. D'autre part, il a été possible de constater la régénération sous l'action du chauffage de certaines fractions phénoliques, P_1 et P_3 principalement, qui reparaissent dans la partie du brai d'où elles avaient été préalablement éliminées (expériences B,D et E).

Les fractions P_1 sont beaucoup moins affectées, semble-t'il par le phénomène de disparition que les fractions P_2 et surtout P_3. Toutefois, la chromatographie sur papier des phénols P_1 obtenus à partir de fractions ayant subi le traitement thermique montre la disparition d'un important groupe de taches. Ainsi par chromatographie descendante dans le butanol saturé d'un mélange tampon de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque 1,5 N, et dans le butanol saturé d'ammoniaque 2N, on observe la disparition des taches de R_f 0,65 et 0,62 respectivement, taches dont la caractéristique principale est de montrer une fluorescence bleue intense, en présence de vapeurs d'ammoniaque seulement, et que nous avions observées sans pouvoir les identifier sur les Phénols P_1 extraits du brai initial.

Cette diminution de fractions phénoliques au cours du traitement thermique implique une participation relativement importante des phénols aux réactions de condensation, d'autant que si l'on admet que la régénération constatée lors des expériences B,D et E a pu s'effectuer de la même façon que lors des expériences A,C et F, il faut corriger les teneurs correspondantes en P_1 et P_3, ce qui conduit à une participation plus importante des fractions P_1 et P_3 initiales aux modifications profondes de la partie du brai soluble dans le toluène, modification pouvant se traduire par la formation d'insoluble .

Cette régénération des phénols est encore plus marquée

pour la fraction du brai soluble dans l'alcool et l'éther saturé d'eau, à ceci près que, dans ce cas, elle atteint également les phénols P_2, et traduit en quelque sorte le même mécanisme.

V-b)-2- Constituants basiques

Les expériences A,B et F montrent que la teneur en base des solutions toluèniques avant et après chauffage reste sensiblement la même en ce qui concerne les fractions B_1, tandis qu'elle augmente pour les fractions B_2.

Les expériences C,D et E mettent en évidence une réapparition de B_1 très faible, et surtout de B_2 par chauffage de solutions toluèniques préalablement extraites par les acides. Cette régénération est ici beaucoup plus marquée pour la fraction du brai soluble dans l'alcool et l'éther saturé d'eau; en effet, cette fraction ne contient pas, initialement de bases B_2, celles-ci n'apparaissant que par chauffage, et dans des proportions importantes (1 %). Il faut remarquer toutefois, que cette régénération de bases B_2 est beaucoup moins importante après l'extraction perchlorique.

Si l'on compare l'évolution des constituants phénoliques et basiques, on constate pour les premiers une diminution plus marquée; également, les phénols lorsqu'on les extraient du brai, entraînent une diminution relative de l'insoluble formé par chauffage, beaucoup plus élevée que les bases. Ces faits amènent donc à conclure que :

(les phénols participent beaucoup plus que les bases
((extractibles par l'acide chlorhydrique) à la for-
(mation d'insoluble par chauffage.

IV - c) Hypothèses

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent que l'évolution des phénols et des bases est réglée par deux

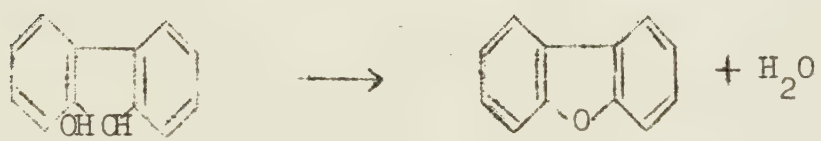
mécanismes distincts: un mécanisme de destruction et un mécanisme de régénération. Ces deux actions antagonistes sont d'ailleurs beaucoup plus sensibles pour les phénols que pour les bases, (les bases B_1 sont en effet pratiquement inactives et ne présentent qu'une régénération très restreinte).

L'abaissement de la teneur en phénols peut s'expliquer, d'une part en admettant que se produisent au sein du brai des condensations avec élimination d'eau entre deux groupements phénoliques, ce qui donnerait naissance à un pontage éther-oxyde juxta ou intranucléaire .

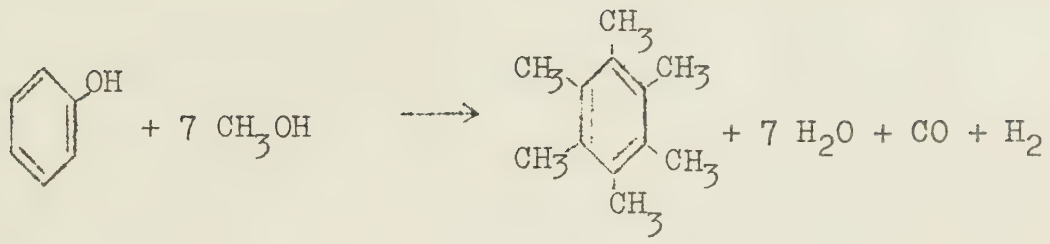
On aurait ainsi des réactions du type :

$$Ar - OH + Ar'OH \longrightarrow Ar - O - Ar' + H_2O$$

fréquentes dans la pyrolyse des phénols; ainsi KRAEMER et WEISSBERGER (41) préparèrent-ils l'oxyde de diphénylène par chauffage au-dessus de son point de fusion du dihydroxy-2,2' biphényle en présence de chlorure de zinc.



Il n'est pas exclu non plus que des radicaux hydrocarbonés puissent se substituer à des hydroxyles phénoliques, bien que de telles réactions aient été assez rarement observées. En effet, BRINER, PLUSS et PAILLARD (42) ont montré que l'on pouvait obtenir l'hexaméthyl-benzène en faisant passer sur de l'alumine à 410-440° un mélange d'alcool méthylique et de phénol; les phénols utilisés pouvant être aussi bien le phénol ordinaire que des crésols, des xylénols, des diphénols (résorcine) ou des triphénols (pyrogallol). Avec le phénol ordinaire, la réaction s'écrit :



et donne à 410-440° un rendement de 50 % en hexaméthylbenzène.

On peut expliquer l'abaissement de la teneur en phénols, d'autre part, par des réactions ne portant pas sur les hydroxyles phénoliques eux-mêmes, mais sur des positions activées par ces groupements phénoliques. On obtient dans ce cas des phénols ayant une taille moléculaire beaucoup plus élevée, ce qui entraîne la régression de la solubilité de ces phénols dans la soude et même peut empêcher leur extractibilité.

L'observation d'une régénération thermique des phénols et des bases est également très intéressante car elle implique l'apparition de ces fonctions à partir de constituants non extractibles par la soude ou l'acide chlorhydrique. Ce défaut d'extractibilité ne signifie d'ailleurs pas obligatoirement que la molécule initiale ne possède pas de fonctions acides ou basiques mais que ces fonctions, si elles préexistent, sont trop faibles pour permettre l'extraction dans les conditions décrites, comme nous l'avons déjà signalé. Toute modification structurale d'origine thermique susceptible d'accroître la force de ces fonctions provoquera donc leur apparition dans les réactifs d'extraction. Ainsi l'élimination de groupements ortho encombrants peut transformer un cryptophénol stériquement empêché en un phénol extractible par la soude.

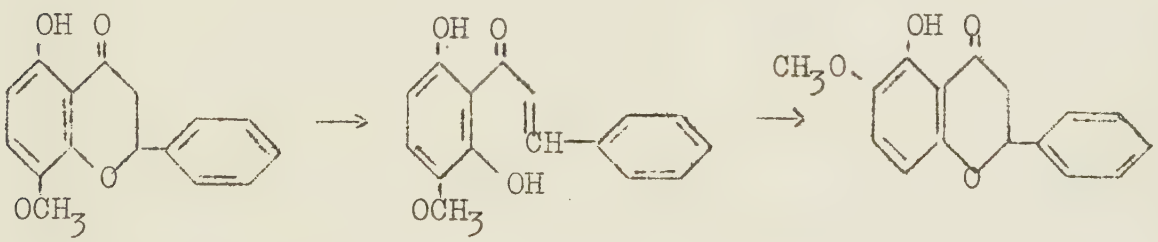
La fonction phénolique peut aussi prendre naissance à partir d'éther-oxydes ou d'hétérocycles oxygénés dépourvus de toute acidité (au contraire des hétérocycles azotés qui présentent, eux, une fonction basique nette) si l'on admet la possibilité d'une ouverture de la liaison éther-oxyde :

- soit par prototropie :

Un exemple bien connu de ce type de réaction est l'équilibre O-hydroxychalcone-flavanone :

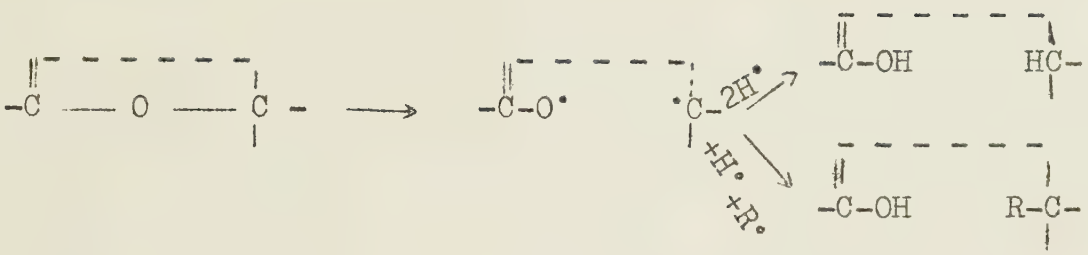
La transformation est catalysée par les acides et les bases, mais J. CHOPIN et M. CHADENSON (43) ont observé des transpositions par simple chauffage d'hydroxy-5 flavanones, qui impliquent une ouverture transitoire de l'hétérocycle oxygéné.

Ainsi, la transposition de l'hydroxy-5 méthoxy-8 flavanone en hydroxy-5 méthoxy-6 flavanone peut s'interpréter par l'isomérisation de l'hydroxy-5 méthoxy-8 flavanone en la chalcone correspondante, sous l'action de la chaleur :



suivie d'une recyclisation faisant intervenir le groupement OH en position 6' pour donner l'hydroxy-5 méthoxy-6 flavanone.

- soit par scission homolytique avec condensation ultérieure avec des atomes d'hydrogène et d'autres radicaux libres.



La régénération thermique des bases B_2 peut résulter d'un même mécanisme de dégradation, mais la possibilité de présence dans ces fractions de composés insolubles, non basiques rend cette interprétation partiellement valable. Il faut toutefois noter que la nette diminution de la régénération de B_2 après extraction perchlorique préalable montre bien qu'une part importante provient d'une dégradation thermique des bases B_3 et B_4.

V- CONCLUSION

L'étude de l'insolubilisation thermique de la fraction soluble dans le toluène d'un brai de houille dérivé de goudrons de haute température nous a permis de montrer que les constituants phénoliques et basiques extractibles par la soude et les acides chlorhydrique ou perchlorique n'interviennent qu'assez faiblement dans la formation de l'insoluble, puisque leur élimination ne diminue cet insoluble que de 20 % environ.

La comparaison des taux de phénols et de bases extractibles avant et après chauffage met en évidence une participation beaucoup plus importante des phénols à la formation de l'insoluble.

L'insolubilisation thermique s'accompagne, d'autre part, d'une dégradation partielle de constituants neutres ou très faiblement basiques, faisant apparaître de nouveaux groupements phénoliques ou basiques.

L'influence des constituants phénoliques et basiques des goudrons et des brais sur la formation d'insoluble par chauffage apparaît donc d'autant moins importante que la proportion des constituants lourds est plus élevée, ce qui pourrait s'expliquer en partie par une aptitude particulière de ces derniers à la condensation thermique.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE CONDENSATIONSTHERMIQUES DANS LA SERIE AROMATIQUE HOMO- ET HETEROCYCLIQUE

INTRODUCTION

Lors de la distillation de la houille, la décomposition pyrogénée des matières humiques peut être rendue responsable de la formation d'une grande partie des composés se trouvant dans les gaz goudrons et brais résultant de cette opération. Sous l'action de la chaleur, ces composés subissent des condensations thermiques dont l'étape ultime est atteinte lors de la graphitisation du brai.

L'apparition d'insoluble dans les solvants organiques provoquée par le chauffage du brai ou de ses fractions n'est qu'une manifestation de ces condensations. Dans certaines conditions ces insolubles présentent une structure que SACK (44) a qualifiée d'ORGANO GRAPHITIQUE : il s'agit en effet de corps complexes, formés par la superposition de plans parallèles, chaque plan étant constitué par une mosaïque d'hexagones réguliers d'atomes de carbone, portant à sa périphérie des atomes d'hydrogène, d'azote et d'oxygène; seule la distance interplanaire est notablement différente de celle du graphite.

Ainsi le brai de houille ne doit pas être tenu pour un ensemble statique de composés, fixé une fois pour toutes dès la sortie de ce produit des cornues de distillations, mais au contraire, pour un ensemble de composés dont l'évolution,

arrêtée à un certain stade, ne demande qu'à se poursuivre sous l'action de la chaleur, ou même de certains agents physiques ou chimiques.

I - HISTORIQUE

Déjà en 1865, BERTHELOT (45) avait émis une théorie tendant à expliquer la formation de quelques uns des dérivés se trouvant dans les gaz ou goudrons de houille à partir des hydrocarbures les plus simples : méthane et éthane, éthylène et acétylène :

$$2\ CH_4 \longrightarrow 3\ H_2 + C_2H_2$$

$$CH_3\text{-}CH_3 \longrightarrow C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_2 + 2\ H_2$$

L'acétylène se condense ensuite, comme Berthelot a pu le prouver, pour donner naissance à des hydrocarbures aromatiques :

$$3\ C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6 \quad \text{formation de benzène}$$

$$C_6H_6 + 2\ C_2H_2 \longrightarrow C_{10}H_8 + H_2 \quad \text{naphtalène}$$

$$2\ C_6H_6 + C_2H_2 \longrightarrow C_{14}H_{10} + 2\ H_2 \quad \text{anthracène}$$

Les phénols se formeraient par action de la vapeur d'eau

$$C_6H_6 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + H_2$$

Ces réactions parmi lesquelles la synthèse du benzène a pu être réalisée, se produiraient toutes à température élevée.

Les réactions de pyrocondensation ont d'ailleurs joué un grand rôle dans le développement de la chimie des aromatiques vers la fin du siècle dernier. De nombreux auteurs, parmi lesquels nous citerons GRAEBE (46), LOEB (47), SCHULTZ (48), MEYER et HOFMANN (49) ont réussi à obtenir par pyrolyse

du benzène ou de ses homologues méthylés, la plupart des hydrocarbures aromatiques simples : biphényle , terphényles et quaterphényles, anthracène, phénanthrène et fluorène SCHROETER (50) a montré également qu'il était possible d'obtenir un produit analogue en de nombreux points au goudron de houille, en pyrolysant du naphtalène ou de la tétraline en présence de chlorure d'aluminium.

II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Grâce aux progrès dont a bénéficié récemment l'analyse immédiate organique (chromatographie en phase vapeur et spectrographie de masse notamment) la plupart de ces travaux ont été repris depuis 1957, dans le but d'expliquer et de prévoir si possible la présence et la formation des hydrocarbures complexes dans le brai de houille.

LANG et BUFFLEB ont étudié ainsi la pyrolyse du naphtalène (51), et d'un mélange de benzène et de pyrène (52), de l'α et du β méthyl naphtalène (53), et du phénanthrène (54). Ces auteurs effectuent la pyrolyse dans un tube de silice à des températures variant entre 600 et 800° ; les pyrolysats sont tout d'abord fractionnés par distillation, puis extraits à l'aide de solvants appropriés et soumis à la chromatographie sur silice et sur alumine alternativement. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau n° IV

BADGER, KIMBER et SPOTSWOOD (55) ont repris l'étude du goudron de SCHROETER (56) (tétraline et chlorure d'aluminium) et ont analysé les pyrolysats, obtenus entre 360 et 710° du phényl, butylnaphtalène 1-4 (57) du styrène (58), du phényl-1 butadiène-1,3 (59) et de l'indène (60). Après un premier fractionnement des goudrons obtenus par distillation, puis chromatographie d'adsorption, ces auteurs en ont identifié les principaux composants par chromatographie en phase gazeuse; les critères d'identifications étant constitués par les temps et indices de rétention.

TABLEAU n°IV

Produits soumis à la pyrolise	Pyrolysat
Naphtalène	Perylène 10-11 Benzofluoranthrène 11-12 Benzofluoranthrène Ternaphtyle Terrylène 1',2'Naphtylène, 3,4,pérylène ou 2',3'Naphtylène, 3,4 phénylène
Benzène + pyrène	Biphényle Phényl-3 pyrène Phényl-1 pyrène 2,3 orthophénylène, pyrène 2,3;7,8-di(orthophénylène)pyrène 1,14; 10,11-dibenzopéropyrène 1,14; 7,8-dibenzo péropyrène
Méthyl-1 naphtalène	Picène 1,2; 5,6 dibenzoanthracène 3,4 benzotétraphène
Méthyl-2 naphtalène	Dinaphtyléthane Dinaphtyléthylène Pentaphène
Phénanthrène	3 biphénanthryle 2,3; 10,11 dibenzopérylène 2,3; 8,9 dibenzopérylène

TABLEAU n° V

Produits soumis à la pyrolyse	Pyrolysat
Tétraline + $AlCl_3$	3,4 Benzopyrène
(Phényl-4 butyl)-1 naphtalène	Phényl-1 phénanthrène 1;1' dinaphtyl-pérylène 3,4 benzopyrène
Styrène	3,4 benzopyrène (parmi de nombreux autres produits)
Phényl-1 butadiène-1,3	Biphényle Fluoranthrène Phénanthrène Biphénylène 1,2-benzanthracène Chrysène phényl-9 phénanthrène phényl-2 phénanthrène phényl-4 phénanthrène 3,4 benzo fluoranthrène 3,4 benzo pyrène
Indène	1,2 benzathracène Benzofluorène Benzo fluoranthrène 3,4 benzo phénanthrène 3,4 benzo pyrène Chrysène et de nombreux autres hydrocarbures en quantités très faibles

La pyrolyse du méthyl-2 naphtalène a été reprise également par LIJINSKI et RAMA (61) qui ont opéré à 760-950°. L'analyse du pyrolysat est effectuée par chromatographie sur une colonne de magnésie et de Celite puis par chromatographie surpapier. Les auteurs ont réussi à identifier :

les binaphtyles 2,2' et 1,2'
10,11 benzofluoranthrène
11,12 benzofluoranthrène
Pérylène
1,2 ; 5,6 dibenzanthracène
1,12-benzopérylène
3,4 benzotétraphène
Tétraphène
Chrysène

au moyen de leursspectresde fluorescence et d'absorption U.V., ainsi que par chromatographie comparée avec des produits témoins.

MADISON et ROBERTS (40) ont pyrolysé 43 composés aromatiques homo et hétérocycliques, à l'abri de l'air et en ampoules scellées. Après le traitement thermique, les auteurs ont mesuré les quantités de gaz, d'hydrocarbures en C_3-C_{10} et de résidus lourds formées dans chaque cas. L'identification des produits obtenus a été effectuée, dans certains cas, par analyse spectrophotométrique UV et IR, et surtout par spectrographie de masse.

WYNBERG et BANTJEN (62) ont étudié au spectrographe de masse le goudron obtenu par pyrolyse du thiophène à 850° sans pouvoir identifier toutefois de composés définis.

La comparaison des produits obtenus en pyrolysant différents composés organiques (tétraline, naphtalène, chlorure de polyvinyle) avec certaines solutions de goudron a été faite par D. HADZI (93) en ce qui concerne les spectres d'absorption U.V. et I.R. principalement. L'auteur en conclut

que, dans la formation du carbone par pyrogénation de dérivés simples, l'obtention de grandes molécules polycycliques constitue une étape intermédiaire; ces molécules se déshydrogènent ensuite pour donner des lamelles de graphite .

GRUZDEVA (63) a effectué l'étude thermodynamique des processus donnant naissance à des hydrocarbures aromatiques au cours de la pyrolyse de la houille et a calculé dans quelques cas l'énergie libre de réaction à pression constante, ce qui lui a permis l'analyse de quelques réactions individuelles, ou tout au moins leur prévision.

III- ROLE DES HETEROCYCLES OXYGENES

La plus grande partie des travaux que nous avons cités, s'ils peuvent expliquer dans une certaine mesure, la formation d'hydrocarbures complexes au sein du brai de houille, permettent en outre d'avoir une connaissance plus complète de la stabilité des liaisons carbone-hydrogène ainsi que de la réactivité de certaines positions des hydrocarbures soumis à la pyrolyse. En effet, les réactions pyrolytiques sont des réactions du type radicalaire, dont un premier temps est la formation de radicaux libres par rupture de liaisons C-H ou C-C, sous l'action de la chaleur, en des points facilement activables de la molécule. Le dernier temps de la réaction consiste en l'association de ces radicaux qui mettent en commun chacun un électron pour redonner naissance à une liaison covalente. La géométrie et la durée de la vie des radicaux libres peuvent ainsi orienter la réaction dans un sens préférentiel.

Dans la première partie de cette étude nous avons observé que des fractions du brai, dont nous avions extrait au préalable les phénols, contenaient après chauffage de nouvelles quantités appréciables de ces produits. Parmi les hypothèses permettant d'expliquer cette régénération des phénols, nous avions admis l'éventualité de l'ouverture d'hétérocycles oxygénés.

Nous avons donc entrepris de vérifier cette hypothèse sur un exemple simple: celui de la coumarone. L'analyse des goudrons obtenus en pyrolysant à diverses températures soit la coumarone pure, soit un mélange équimoléculaire de coumarone et de benzène a été envisagé comme susceptible de conduire à une interprétation de la régénération des phénols ainsi qu'à une connaissance plus approfondie de la solidité des différentes liaisons du noyau benzo-furannique.

CHAPITRE I - REALISATION ET MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE PERMETTANT DE PYROLYSER DES COMPOSES AROMATIQUES A DES TEMPERATURES TRES SUPERIEURES A LEUR TEMPERATURE D'EBULLITION

L'étude de la pyrolyse de la coumarone ou des mélanges de coumarone et de benzène, à des températures allant de 500 à 800° était soumise à plusieurs impératifs, répondant à deux obligations fondamentales :

- Il fallait éviter toutes réactions parasites telles que l'oxydation des produits à l'intérieur de l'appareil au cours de la pyrolyse ou l'intervention catalytique d'une partie de l'installation.
- Il fallait s'assurer d'une reproductibilité rigoureuse tout au long de l'opération et d'une opération à l'autre.

La vérification de l'installation a été effectuée en pyrolysant du benzène pur à 800°. En effet pour cette réaction bien étudiée et faisant l'objet d'applications industrielles pour la fabrication du biphényle et des terphényles, la littérature nous donnait de nombreuses références: (BEILSTEIN (64), BERTHELOT (65), SCHULTZ (48), LACOSTE et SORGER (66), SMITH (67), BRONHEIM (68), LOEB (47), LOWE et JAMES (69), MEXSON, WORK, ALEXANDRONI, CLEFFORD et WILKEM(70).

I - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'appareil représenté sur le schéma ci-contre, est destiné à pyrolyser en phase gazeuse, des composés liquides ayant des points d'ébullition inférieurs à 300-350°. Il se compose:

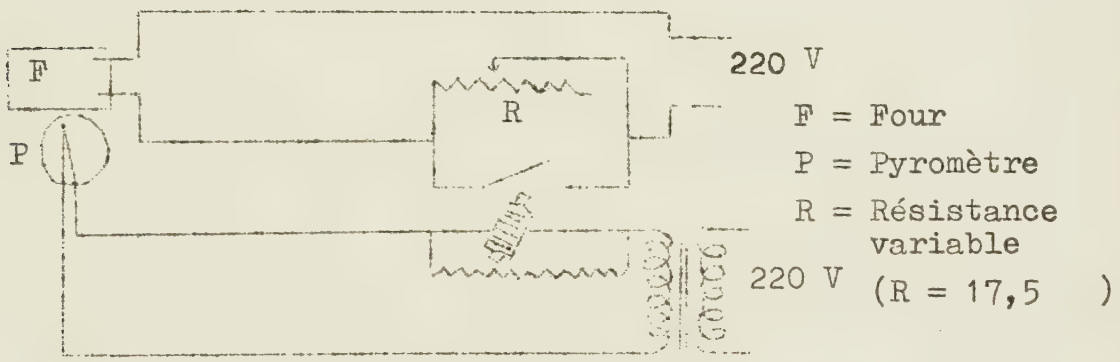
1) d'un Four F

Construit au laboratoire, sa résistance est de 45 ohms et sa puissance de 1,1 à 1,2 kilowatt. Sous 220 volts, en régime

permanent non régulé , il permet d'atteindre une température de 850-900° en une dizaine d'heures.

La régulation de ce four est faite au moyen d'un pyromètre à dilatation, type Chenevard (dilatation d'un étalon métallique en "PYROS" à l'intérieur d'une gaine en silice. ADAMEL, constructeur). Le pyromètre commande l'intensité du courant de chauffage par l'intermédiaire d'un relais électromagnétique (INTERRUPT). La température à l'intérieur du four est mesurée à l'aide d'un thermocouple CHOMEL-ALUMEL qui nous a d'ailleurs permis d'établir l'étalonnage en température de la dilatation du pyromètre.

La régulation de la température du four procède par "tout ou peu"



Pour une température déterminée t , l'ajustage de la résistance variable R permet de stabiliser la température à l'intérieur du four à une valeur telle que :

$$(t + 1°) > t > (t - 2°)$$

2°) De l'enceinte à pyrolyser : T. C'est un tube cylindrique de silice vitreuse, dont les dimensions sont:

diamètre intérieur : 25 mm
longueur : 1 mètre

3°) D'une chambre de vaporisation : V

Il était nécessaire, en effet, de vaporiser le mélange à pyrolyser avant de l'introduire dans l'enceinte du four, de façon à lui éviter un choc thermique trop violent qui favoriserait plus les décompositions que les condensations. Cette vaporisation est effectuée dans un tube de pyrex chauffé à 300-350° à l'intérieur duquel circule un courant d'azote porté à la même température. Le calorifugeage de l'ensemble permet d'obtenir une température de 330° à l'intérieur de la chambre de vaporisation pour un débit d'azote de 100 cm3 par minute.

4°) De l'installation de régulation du débit d'azote comprenant :

- une soupape de régulation débit-pression à niveau variable S
- d'un débimètre à capillaire (débit allant de 100cm3/mn à 500 cm3/mn) D
- un flacon de sécurité
- une colonne de préchauffage du gaz G

Pour toutes nos opérations, le gaz vecteur employé a été l'azote (azote R à 99,98 %)

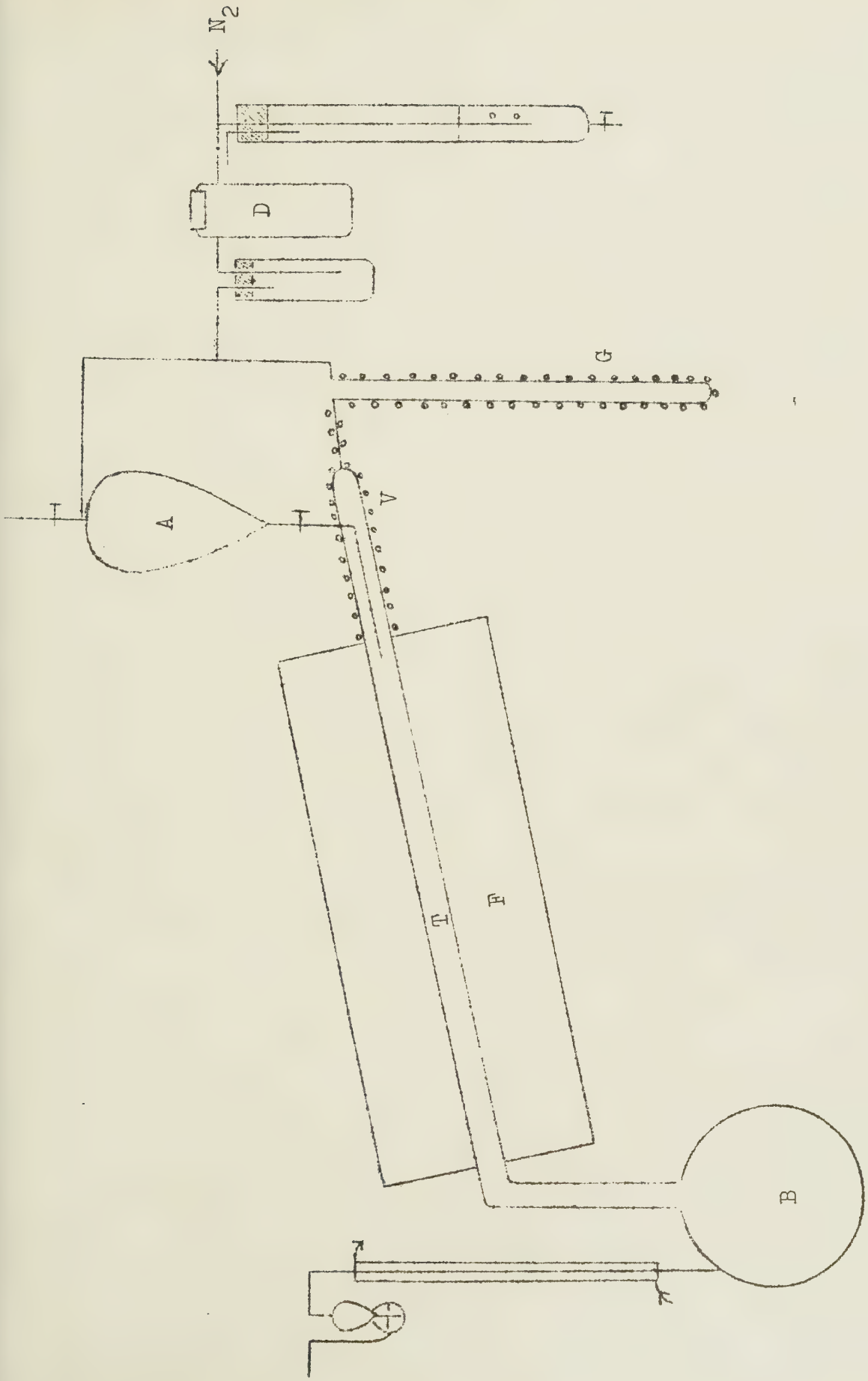
5°) D'ume ampoule à robinet de 1 litre,A, destinée à l'introduction des produits à pyrolyser.

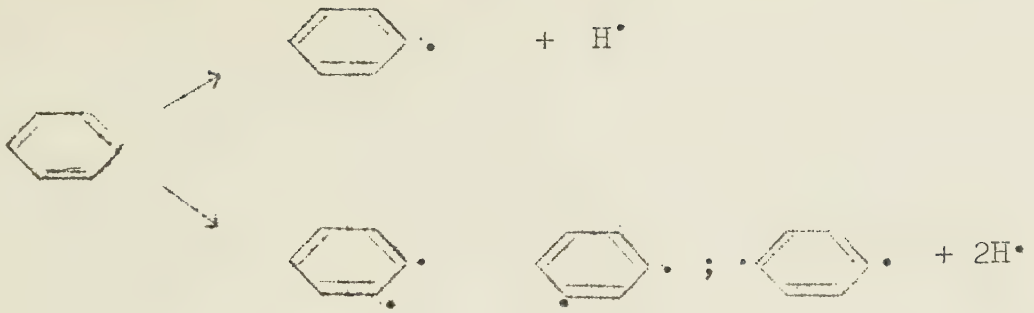
6°) D'un ballon récepteur B, refroidi extérieurement par une circulation d'eau froide, et portant un réfrigérant Vigreux et trois soupapes à benzène, destinées à piéger les traces de composés non volatils entraînés par le courant d'azote.

L'ensemble de l'appareil a été monté sur un chassis en cornières DEXION de 2m x 2m x 0,50m

II - VERIFICATION DE L'APPAREILLAGE - PYROLYSE DU BENZENE

La réaction pyrolytique :


N_2
D
G
A
V
E
F
B



a été très étudiée, et conduit aux biphényle , terphényle , triphénylène , quater-phényles,polyphényles et polyphényl-benzènes.

Nous avons utilisé du benzène brut, séché sur sodium, puis rectifié pour cette opération.

II - a) Pyrolyse

La température de pyrolyse a été fixée arbitrairement à 800°. L'appareil a été porté à cette température, puis purgé à l'azote R durant 2 heures avec un débit de 400 cm3/mn. On introduit ensuite 200 cm3 de benzène avec un débit de 40 cm3 à l'heure, le débit d'azote étant réduit à 100 cm3/mn. La durée de la pyrolyse est de 5 heures. L'appareil, refroidi sous azote est ensuite lavé au benzène.

Le pyrolysat distillé au bain-marie, redonne 100 cm3 de benzène. Le rendement de la pyrolyse est donc de 50 %.

Le résidu est une masse brune(100g), d'apparence cristallisée, fondant à 80°.

II - b) Analyse du pyrolysat

La distillation du résidu obtenu après élimination du benzène nous a permis de le séparer en trois fractions:

Fraction A passant à 160° sous 80 mm de mercure

Fraction B distillant jusqu'à 300° sous 20mm de mercure

Fraction C résidu non distillé.

II - b)-1- Fraction A

Cette fraction est composée principalement de biphényle brut. Elle se présente sous forme de cristaux d'un blanc légèrement jaune . Une cristallisation dans l'alcool a permis d'obtenir 45,4 g de biphényle pur (F = 70°). Par concentration progressive des liqueurs mères, nous avons pu cristalliser 8 à 10 g de biphényle.

Rendement en biphényle brut : 57,6 %

Rendement en biphényle pur : 46-50 %, compte-tenu du benzène récupéré.

II - b)-2- Fraction B

Cette fraction a été reprise par 150 cm3 d'alcool à l'ébullition. Nous avons obtenu une phase très soluble dans l'alcool (B_1) et une phase très difficilement soluble, même après une ébullition prolongée(B_2)

B_2, après 7 cristallisations dans l'alcool donne un produit blanc, cristallisé en lamelles, de point de fusion F = 212,5°-213°, que nous avons identifié avec le para-terphényle.

Les liqueurs mères de cristallisation sont réunies, concentrées et abandonnées durant huit jours, ce qui permet de récupérer d'importantes quantités de para-terphényle pur .

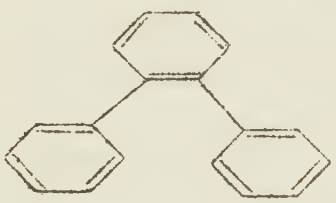
Fraction B_1

L'analyse de cette fraction a été effectuée par chromatographie d'adsorption sur alumine (alumine PROLABO pour chromatographie). 5 g de la fraction B_1, en solution dans l'éther de pétrole ($40° < E < 60°$), sont introduits au sommet d'une colonne

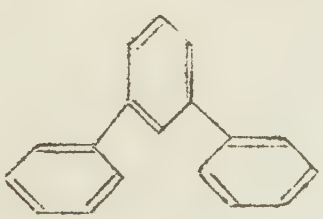
(h = 30 cm Ø = 3 mm) contenant 200 g d'alumine; la colonne est éluée à l'éther de pétrole, ce qui permet de collecter 45 fractions de 55 cm3 chacune. La totalité des produits chromatographiés se retrouve dans les 12 premières fractions, pour lesquelles nous avons tracé le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (mesures effectuées au spectrophotomètre Beckmann, point par point de 5 mμ en 5 mμ, de 220 à 350 mμ) :

Fractions	Maxima(mμ)	Minima(mμ)
1	245	212
2,3,4,5,6	250	214
7,8,9,10	255 et 285 inflexion pour 272	208 et 280
11	255	215
12	255 et 285	210 et 280

La fraction 1 (22 mg) fond vers 50° et cristallise en lamelles dans le méthanol. Il s'agit vraisemblablement d'ortho-terphényle :



Les fractions 2,3 et 4 sont réunies et cristallisées 4 fois dans l'alcool éthylique contenant 15 à 20 % d'eau. On obtient ainsi un produit fondant à 86°,cristallisé en fines aiguilles, identifié par son spectre U.V.(71) comme étant le méta-terphényle :



Les fractions 5 et 6, fortement colorées en jaune, sont cristallisées à part dans l'alcool aqueux et donnent également du méta terphényle.

Les fractions 8,9 et 10 sont cristallisées trois fois dans l'alcool éthylique à 95° . On obtient un produit, fondant à 196°, cristallisé en longues aiguilles blanches, que nous avons identifié, grâce à son spectre U.V. (72) comme étant le Triphénylène.

II - b)-3- Fraction C

Cette fraction renferme tous les composés tels que $E_{20mmHg} > 300°$, c'est-à-dire les quater-phényles et les polyphényles supérieurs. L'analyse de ces produits, pour lesquelles les possibilités d'isomérie sont très élevées n'a pas été effectuée Cette question est d'ailleurs étudiée actuellement dans un autre service de recherches.

CHAPITRE II - ETUDE DE LA PYROLYSE DE LA COUMARONE ET DU MELANGE COUMARONE-BENZENE

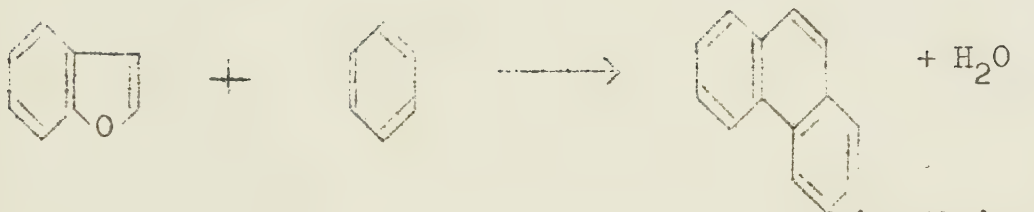
INTRODUCTION

Au cours de l'étude du vieillissement thermique du brai de houille nous avons montré que l'évolution des fractions phénoliques présentait un double aspect. En effet, sous l'action de la chaleur les phénols ont tendance à disparaître, mais cette disparition est compensée par l'apparition de nouvelles fractions phénoliques identiques aux précédentes, et provenant de l'évolution de la fraction neutre du brai. Diverses hypothèses, exposées dans un chapitre précédent, permettent de justifier ce comportement, les plus intéressantes étant la participation des phénols à l'accroissement de la quantité d'insoluble au cours du chauffage, ce qui explique la diminution du taux de ces phénols, et la rupture de liaisons hétérocycliques oxygénées, ce qui explique la régénération des phénols.

Dans l'espoir de confirmer ces hypothèses et d'éclairer les différents processus de l'évolution des phénols, nous avons effectué la pyrolyse à différentes températures de la coumarone(benzo-furanne) et surtout d'un mélange équimoléculaire de benzène et de coumarone.

La pyrolyse du mélange de coumarone et de benzène avait été effectuée en 1893 par KRAEMER et SPILKER (73), à qui l'on doit les premières études effectuées sur le benzo-furanne(74). Ces auteurs dont le but principal était la pyrolyse de mélanges de coumarone et de naphtalène , déclarent avoir mis en évidence une réaction caractéristique de la coumarone :

Chrysène



Phénanthrène

mais ils ne citent ni les conditions opératoires de pyrolyse et d'extraction, ni le rendement de l'opération. On sait seulement qu'ils opèrent au rouge sombre dans un tube de fonte, avec des durées de chauffage assez longues.

Cette réaction citée dans bon nombre de traités de chimie organique n'a pas été reprise depuis les travaux des premiers auteurs. La seule référence concernant cette réaction que nous ayions trouvée dans la littérature se rapporte à un travail de BIZZARI (75) qui a réussi à obtenir un peu d'aminophénanthrène identifié sans grande précision, en chauffant en présence de chlorure de zinc à 220°, en tube scellé, un mélange d'aniline et de coumarone.

Nous avons donc repris cette réaction en utilisant l'appareillage décrit au chapître précédent. Notre étude a été menée de façon à suivre, en fonction de la température:

1) le rendement global de la pyrolyse
2) la formation de produits solubles et insolubles dans le benzène

3) la formation des phénols de divers types (P_1, P_2 et P_3) s'il y a lieu.

I - CONDITIONS OPERATOIRES

I - a) Pyrolyse

Nous avons effectué la pyrolyse de la coumarone pure (une mole) aux températures de 500,650,700 et 750°C, ainsi que celle du mélange équimoléculaire de benzène (78g) et de coumarone (118g) aux températures de 500,650,700,750 et 800°. Pour toutes ces opérations, la température de la chambre de vaporisation était de l'ordre de 250° (la température normale d'ébullition de la coumarone est de 175°C).

Avant chaque opération, l'ensemble de l'appareil porté à la température d'utilisation, est balayé à l'azote durant trois heures, avec un débit de 350 cm3 par minute, débit qui est ensuite réduit à 100 cm3 par minute au cours de la pyrolyse.

Les produits à pyrolyser sont introduits dans la chambre de vaporisation à raison de 50 cm3 par heure pour les mélanges de coumarone et de benzène, et à raison de 25-50 cm3 par heure pour la coumarone pure; en effet, la viscosité assez grande de la coumarone pure ne nous a pas permis de pyrolyser ce produit avec un débit rigoureusement constant. Toutefois, les variations du débit peuvent être tenues pour négligeables devant la vitesse de vaporisation et devant la vitesse de passage des vapeurs dans le tube à pyrolyser (celui-ci, vu sa forte section, peut admettre des quantités de vapeur très grandes, sans que le temps de contact nécessaire à la thermolyse des produits admis soit modifié).

Après la pyrolyse, on laisse refroidir l'ensemble de l'appareil sous azote, en procédant à un nouveau balayage. Les pyrolysats obtenus sont des goudrons brun-foncé, fluorescents et contiennent des quantités de produits insolubles,

en suspension pouvant être très importantes si la température de pyrolyse dépasse 750°.

L'appareil est alors rincé avec 250 cm3 de benzène pur, servant ensuite à reprendre le pyrolysat.

I - b) Etude du pyrolysat

La solution benzènique obtenue ci-dessus est filtrée de façon à éliminer l'insoluble noir et très pulvérulent. Il n'a pas été possible toutefois d'obtenir une détermination directe du poids de cet insoluble; en effet, nous avons constaté que les parois internes du tube à pyrolyser étaient recouvertes, après chaque expérience, d'une couche de produits noirs, irrécupérables par lavage au benzène.

I - b)-1- Extraction des phénols

Nous avons constaté qu'un lavage à la soude des solutions benzèniques des goudrons obtenus par pyrolyse de la coumarone pure, ou des mélanges de coumarone et de benzène, permettait d'extraire en quantités appréciables des produits de caractère acide, tout à fait analogues aux Phénols P_1, P_2 et P_3 du brai de houille.

Nous avons donc effectué sur les goudrons de coumarone, l'extraction et le dosage de ces phénols, dans des conditions très voisines de celles mises en oeuvre pour les solutions toluèniques de brai, et en conservant la même définition des phénols P_1, P_2 et P_3; seul le toluène a été remplacé par le benzène.

La solution benzènique du pyrolysat est agitée une heure en présence de 80 cm3 de soude aqueuse à 20 % en poids. On laisse décanter durant 24 heures, filtre les phénates insolubles sur verre fritté et sépare la couche aqueuse. La couche benzènique est reprise et agitée de nouveau durant une

heure avec 80 cm3 de soude. On filtre et décante comme précédemment.

Les phénates insolubles, sur filtre, sont repris à l'eau bouillante et portés à l'ébullition durant vingt minutes, en présence d'une quantité de soude telle que la concentration de la solution soit environ de 1 %. On laisse alors refroidir et filtre sur filtre taré les phénates P_3.

Le filtrat est neutralisé par l'acide chlorhydrique, ce qui précipite les phénols P_2 que l'on filtre sur filtre taré, pèse et conserve en solution dans l'éther.

La solution sodique à 20 % contient les phénols P_1 à l'état de phénates. Cette solution est acidifiée par l'acide chlorhydrique et extraite à l'éther. L'éther est évaporé dans un récipient taré. On obtient ainsi les phénols P_1 que l'on conserve également dans l'éther.

La solution benzènique est ensuite lavée à l'eau jusqu'à neutralité. Elle contient, outre la coumarone non transformée, l'ensemble des produits neutres du pyrolysat.

I - b)-2- Détermination du rendement de la pyrolyse.

La solution benzènique débarrassée des phénols est distillée au bain-marie à la pression ordinaire pour éliminer le benzène. Par distillation du résidu sous 25 mm Hg et au bain-marie, on récupère la coumarone n'ayant pas été transformée. Le résidu goudronneux de cette distillation représente les hydrocarbures (et hétérocycles supérieurs) formé au cours de la pyrolyse.

Du poids de ce résidu et du poids de la coumarone récupérée on déduit :

1) le rendement de la pyrolyse

$$R = 100 - \frac{\text{coumarone récupérée} \times 100}{118} \%$$

2) le rendement en hydrocarbures solubles, par rapport à

la coumarone transformée :

$$R_N = \frac{\text{Poids d'H.C. solubles x 100}}{(118 - \text{coumarone récupérée})} \%$$

3) le rendement en phénols, par rapport à la coumarone transformée

$$P_{1,2 \text{ ou } 3} = \frac{\text{Poids de la fraction phénolique } (P_{1,2 \text{ ou } 3}) \text{x } 100}{(118 - \text{coumarone récupérée}} \%$$

II - RESULTATS

II - a) Pyrolyse de la coumarone pure

Les résultats sont représentés dans le tableau n° VI

T°C	500	650	700	750
R %	1	5	10	25
R_N %	0	8	12	26
P_1 %	0,1%	0,7	0,7	1,2
P_2 %	0	0	0	0,4
P_3 %	0	0	0	1

Les pyrolysats, obtenus toujours en faible quantité sont des huiles brunes, très visqueuses, donnant une fluorescence jaune en lumière ultra-violette.

II - b) Pyrolyse du mélange équimoléculaire de benzène et de coumarone

A partir d'un mélange contenant 78 g de benzène et 118 g de coumarone, nous avons obtenu les résultats suivants :

II - b) - 1 - Rendement de la pyrolyse (Tableau n°VII)

T°C	500	650	700	750	800
R %	8,9	13,5	20,5	37,7	63

La courbe (1) montre l'évolution du rendement de pyrolyse en fonction de la température. Cette courbe admet pour asymptote la droite R = 100 %. Il est en effet logique d'admettre que, pour une température suffisamment élevée toute la coumarone sera pyrolysée.

D'autre part, nous avons pu déterminer, dans un des cas (pyrolyse à 800°) que tout le benzène introduit avec la coumarone avait été pyrolysé. Rappelons que la pyrolyse du benzène pur à la même température ne nous avait donné qu'un rendement de 50 %.

On remarque que la courbe R = F(T) admet un point d'inflexion pour une température de l'ordre de 770°.

II - b)-2-Formation de produits neutres, solubles dans le benzène.

T°C	500	650	700	750	800
Poids de la fraction neutre(g)	0,5	1,4	6,7	28,7	8
R_N%	4,5	8,7	27,5	65,8	4,2

La courbe 2 représente les variations du rendement R_N de la pyrolyse en composés neutres solubles dans le benzène, en fonction de la température T.

Cette courbe admet un maximum pour une valeur de T de l'ordre de 750-770°. Au dessus de cette température le rendement en produits neutres, solubles, décroît rapidement, ce

qui correspond à une apparition considérable de produits insolubles (dépôts noirs dans tout l'appareil pour les températures supérieures à 750°).

II - b)-3- Formation des phénols

T°C	500	650	700	750	800
Poids de P_1 g	0,0166	0,099	0,315	0,6025	1,156
R P_1 %	0,15	0,6	1,3	1,4	1,5
Poids de P_2 g	0	0	0,0475	0,2755	0,152
R P_2 %	0	0	0,2	0,6	0,2
Poids de P_3 g	0	0	0,2795	1,6605	1,544
R P_3 %	0	0	1,1	3,8	2

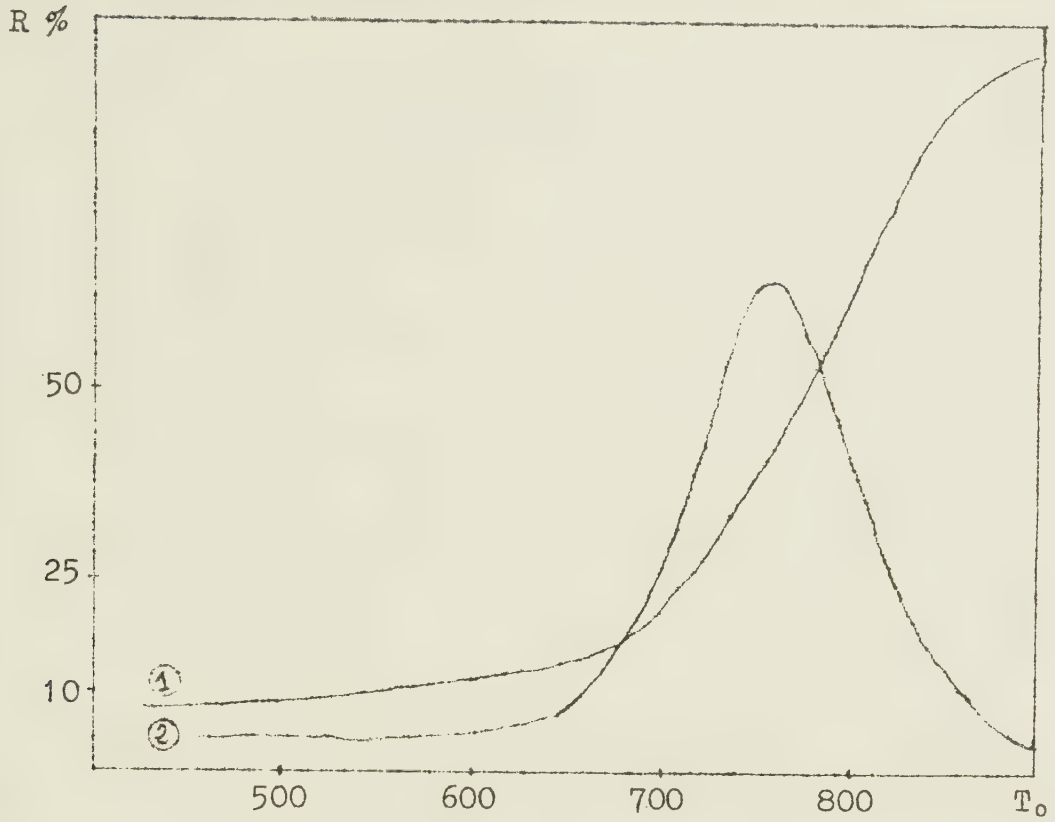
Ces résultats sont portés sur les courbes 3,4 et 5 représentant respectivement les variations de R P_1, R P_2 et R P_3 en fonction de la température.

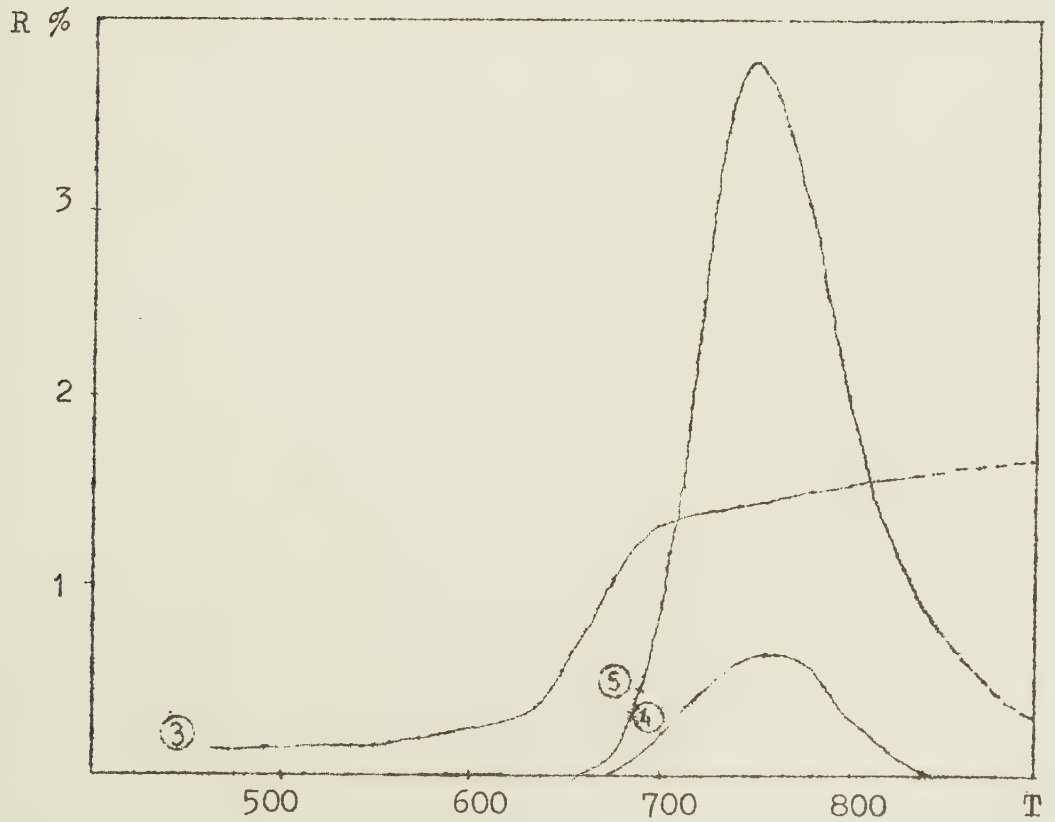
La courbe R P_1 = F (T) croît d'abord lentement; sa pente augmente ensuite jusqu'à un maximum se situant vers 670° (point d'inflexion de la courbe); la croissance de R P_1 devient de plus en plus faible et il semble que le rendement en phénols P_1 tende vers un maximum pour des températures nettement plus élevées que celles auxquelles nous avons opéré.

Les courbes R P_2 = F(T) et R P_3 = F (T) présentent toutes deux un maximum pour une température de 750°. Ce maximum coïncide également avec le maximum de la courbe R_N = F (T).

Il est à noter que les phénols P_2 et P_3 n'apparaissent qu'au dessus de 650°, ce qui correspond à la diminution de la croissance des phénols P_1.

PYROLYSE BENZENE-COUMARONE: COURBES DE RENDEMENT





III - DISCUSSION

III - a) Comparaison entre la pyrolyse de la coumarone pure et celle du mélange de coumarone et de benzène.

Si l'on compare les rendements de transformation obtenus en pyrolysant à des températures équivalentes du benzène, de la coumarone ou un mélange de ces deux composés (courbe 1), on constate que la pyrolyse du mélange conduit à des rendements totaux beaucoup plus élevés que celle du benzène ou de la coumarone pure. En effet, lors de la pyrolyse du benzène à 800°, nous avons récupéré 50 % de benzène non transformé (ou provenant de la recombinaison de radicaux phényle et hydrogène libres) tandis que le pyrolysat du mélange benzène-coumarone obtenu à la même température ne contient pratiquement plus de benzène, comme nous l'avons indiqué; également pour toutes les températures auxquelles nous avons opéré , le rendement de transformation de la coumarone pure est, de loin, plus faible que celui obtenu en ajoutant à ce composé une quantité moléculairement équivalente de benzène.

D'autre part, le fait le plus important mis en évidence au cours de ces deux séries d'expériences est certainement la formation de phénols à partir de composés ne présentant initialement aucun caractère acide, sous la seule influence de la chaleur. Ceci suppose obligatoirement la rupture des liaisons carbone-oxygène du noyau benzofurannique, et vient donc vérifier l'une des hypothèses que nous avions émises quant à la régénération thermique des phénols du brai de houille. On peut également remarquer, d'après les résultats exposés, que seule la pyrolyse du mélange de coumarone et de benzène conduit à des phénols P_2 et P_3 (phénols assez fortement condensés en carbone pour ne plus être solubles dans la soude à 20 %), et que la quantité de phénols P_1 formés au cours de cette opération est très supérieure à celle que l'on obtient à partir de la coumarone pure.

On peut donc en conclure que le benzène diminue de façon sensible la stabilité des liaisons carbone-oxygène de la coumarone;mais,si le mélange de benzène et de coumarone possède une réactivité beaucoup plus grande que chacun de ses constituants pris isolément, doit-on en conclure que cette pyrolyse est une véritable réaction chimique au sens ou l'entendaient KRAEMER et SPILKER ? Seule l'analyse immédiate permettra de répondre à cette question.

III - b) Formation de produits neutres au cours de la pyrolyse du mélange de benzène et de coumarone.

Pour des températures de pyrolyse inférieures à 750°, l'allure de la courbe représentant le rendement total de l'opération en fonction de la température (courbe 1) est sensiblement la même que celle de la courbe donnant le rendement en produits neutres solubles dans le benzène (courbe 2). Ceci montre que l'ampleur des condensations thermiques entre les divers composés présents augmente lorsque la température de la pyrolyse s'élève. Toutefois, à partir de 750-770°, la quantité de produits neutres solubles décroît brusquement, et la courbe 2 passe par un maximum, sans que la courbe 1 cesse de croître. Au-dessus de cette température, la formation des produits insolubles dans le benzène l'emporte donc largement sur celle des produits solubles.

SMITH (67) a montré que, lors de la pyrolyse du benzène, le meilleur rendement en biphényle était atteint vers 750°. Autrement dit, en-dessous de cette température le benzène n'est que partiellement transformé en radicaux phényles, tandis qu'au-delà il donne en outre des biradicaux ortho, méta ou paraphénylènes ce qui accroît les possibilités de condensations et augmente le nombre des produits se trouvant dans le pyrolysat. Lors de la pyrolyse du mélange de benzène et de coumarone, au-dessus de 750°, les condensations vont s'accroître particulièrement, à cause, précisément, de la présence des

radicaux phénylènes jusqu'à 750°, les radicaux phényles n'entraînent que des substitutions sur la coumarone ou les produits résultant de l'ouverture de la coumarone, ce qui ne modifie que peu la solubilité du pyrolysat dans le benzène par contre la présence de biradicaux phénylène rend les condensations beaucoup plus complexes (formation de pontages du type Ar-C_6H_4-Ar' ou cyclisation du type triphénylène) ce qui augmente considérablement la taille des molécules formées et diminue leur solubilité dans le benzène.

La présence du benzène dans la pyrolyse de la coumarone modifie donc de façon sensible le comportement de cet hétérocycle vis à vis de la chaleur; ceci est encore plus net si l'on considère les courbes de formation des phénols.

III - c) Formation des phénols

La courbe R P_1 = F (T) représentant les variations du rendement de la pyrolyse en phénols P_1, montre que ces phénols apparaissent déjà pour des températures assez peu élevées; cette formation des phénols P_1 a lieu d'ailleurs aussi bien lors de la pyrolyse de la coumarone pure que lors de celle du mélange de coumarone et de benzène. Ces phénols, de taille moléculaire assez réduite, sont en quelque sorte des phénols primaires, c'est-à-dire résultant des premiers stades de condensation. Leur formation s'explique par l'ouverture du cycle furannique de la coumarone ou d'hétérocycles dérivant d'une façon simple de la coumarone(coumarane ou phényl-coumarones par exemple).

Par contre les phénols P_2 et P_3 ne se manifestent qu'au-dessus de 650° (courbes 4 et 5). La concordance entre l'abscisse du point d'inflexion de la courbe R P_1 = F(T)et de celle marquant la naissance simultanée de R P_2 et R P_3 permet de penser que la formation des phénols P_2 et P_3 se fait aux dépends des phénols P_1 qui voient ainsi au-dessus de 650° leur croissance diminuer(point d'inflexion de R P_1 = F(T).

Les phénols P_2 et P_3, beaucoup plus condensés en carbone que les phénols P_1 peuvent être qualifiés de phénols secondaires; ils ne se créent, pour la plupart, qu'à partir de phénols existant déjà et ayant une taille plus réduite, au moyen de condensations intéressant des centres actifs de ces phénols primaires, sans que le groupement hydroxyle soit affecté (additions sur des liaisons éthylèniques provenant des carbones 2 et 3 de la coumarone, ou substitutions sur le noyau aromatique en des positions activées par l'hydroxyle phénolique).

La croissance des phénols P_2 et P_3 suit, avec l'élévation de la température, la même loi que celle des produits neutres solubles dans le benzène. En effet, au-dessus de 750° (température du rendement maximum en biphényle), la taille des phénols P_2 et P_3 devient telle que ces phénols voient leur solubilité dans la soude - et même dans le benzène - décroître fortement. Il convient également de signaler l'influence très marquée jouée par les radicaux libres provenant de la thermolyse du benzène : il faut en effet atteindre 750° lors de la pyrolyse de la coumarone pure pour voir apparaître des traces de P_2 et de P_3, tandis que la teneur des phénols P_1 est, à toute température, beaucoup plus faible dans le pyrolysat de coumarone pure que dans celui du mélange de coumarone et de benzène.

Au cours de la pyrolyse du mélange de benzène et de coumarone l'évolution des phénols procède donc comme suit :

1) Apparition en-dessous de 650° des phénols P_1 dont la quantité augmente lorsque la température s'élève.

2) A partir de 650°, l'ampleur des condensations augmente; les phénols P_2 et P_3 apparaissent, concurrençant la formation des phénols P_1. Entre 650 et 750°, la formation des phénols P_3 est de loin la plus rapide et la plus importante.

3) Au-dessus de 750°, les condensations dépassent le stade phénolique extractible à la soude; les phénols P_2 et P_3 diminuent rapidement, seuls les phénols P_1 représentant des molécules plus petites et pour certaines, plus stables, continuent à croître faiblement.

IV - CONCLUSION

Le pyrolysat du mélange équimoléculaire de benzène et de coumarone présente avec les brais de houille les analogies suivantes :

a) En ce qui concerne le composition:
- Présence d'un insoluble dans les solvants aromatiques (benzène ou toluène) très fortement condensé en carbone.
- Présence de fractions phénoliques de type P_1, P_2 et P_3 directement extractibles à la soude.

b) En ce qui concerne l'évolution thermique :
Les phénols P_1 et P_3 du brai de houille évoluent suivant deux processus contraires: un processus de disparition et un processus de régénération.

Les phénols P_1 du pyrolysat de benzène-coumarone prennent naissance spontanément du milieu réactionnel(ouverture du noyau furannique) et disparaissent ensuite incomplètement, pour donner naissance à des phénols plus condensés en carbone.

Les phénols P_3 du pyrolysat de benzène-coumarone prennent naissance en grande partie à partir des phénols P_1,moins condensés en carbone; ils disparaissent ensuite presque totalement par suite de l'importance des condensations thermiques qui en affaiblissent le caractère acide et la solubilité dans le benzène.

Les phénols P_2 du pyrolysat de benzène-coumarone suivent exactement le même processus évolutif que les phénols P_3, mais leur apparition est, de loin, beaucoup moins importante

(0,6 % de P_2 contre 3,8 % de P_3 à la température de 750° qui correspond au rendement maximum).

Il est donc aisément supposable que les phénols P_2 du brai de houille suivent les mêmes lois. La sensibilité relativement faible de notre méthode de dosage nous a, seule, empêché de constater leur régénération (de très faible importance) à partir des fractions du brai que nous avons étudiées.

Le goudron obtenu par pyrolyse du mélange de benzène et de coumarone rend donc compte assez exactement des mécanismes d'évolution du brai de houille et de ses fractions, qu'il permet d'expliquer. Il peut en cela être considéré comme un "modèle réduit" de brai ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Sans doute une étude analogue portant sur des hétérocycles soufrés ou azotés permettrait-elle d'approfondir encore plus l'évolution du brai de houille.

TROISIEME PARTIE

ANALYSE DU GOUDRON OBTENU PAR PYROLYSE DU MELANGE EQUIMOLECULAIRE DE COUMARONE ET DE BENZENE

INTRODUCTION

L'étude de la pyrolyse du système coumarone-benzène a montré quel était le comportement général des différents produits soumis au traitement thermique: fractions phénoliques, fractions neutres solubles et insolubles. Ce comportement dépend évidemment de la stabilité de la coumarone et des composés prenant naissance dans le milieu réactionnel au cours de l'opération; il est en quelque sorte la résultante de réactions intéressant chaque réactif ou artefact, et dont les plus importantes sont vraisemblablement :

- la scission homolytique des divers produits:

$$Ar - H \xrightarrow{+ Q} Ar^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$Ar - Ar' \xrightarrow{+ Q} Ar^{\bullet} + Ar'^{\bullet}$$

- L'ouverture du cycle furannique, ce qui conduit à divers biradicaux.

- La recombinaison des radicaux libres formés au cours des réactions du type précédent. Cette recombinaison résulte, soit de la rencontre de deux radicaux entre eux et dans ce cas est régie uniquement par les lois de la statistique, soit de l'instabilité de ces radicaux, qui, pour certains, peuvent avoir une durée de vie très brève et se réarrangent sur eux-mêmes avant d'avoir pu entrer en collision avec une autre unité radicalaire ou moléculaire.

L'analyse immédiate du goudron résultant de ces diverses réactions a été effectuée en utilisant :

- pour les fractions phénoliques, la chromatographie sur papier
- pour la fraction neutre soluble dans le benzène :
  la distillation
  la chromatographie d'adsorption sur alumine activée
  la chromatographie en phase gazeuse

Cette dernière technique nous a d'ailleurs permis d'évaluer approximativement la quantité de chacun des principaux composés présents dans le mélange.

Cette analyse a été effectuée principalement sur le goudron résultant de la pyrolyse à 750° du mélange de benzène et de coumarone, température à laquelle les rendements en produits neutres solubles dans le benzène et en fractions phénoliques sont les plus élevés. Il est en effet logique de penser qu'à 750° les condensations primaires entre benzène et coumarone l'emportent sur les réactions faisant intervenir des produits plus complexes résultant précisément des condensations primaires.

CHAPITRE I - ANALYSE DES PHENOLS DU GOUDRON DE COUMARONE-BENZENE

Cette étude a été centrée principalement sur les Phénols P_1 qui contiennent vraisemblablement des composés plus simples que les fractions P_2 et P_3.

Nous avons procédé par chromatographie sur papier, suivie de l'élution et de l'analyse des taches par spectrophotométrie U.V., ainsi que par comparaison avec des échantillons témoins que nous avions synthétisés.

Les phénols P_1 provenant de la pyrolyse du benzène et de la coumarone ont l'aspect d'une huile brune, d'odeur créosotée; leur spectre d'absorption dans l'ultraviolet présente trois maxima très nets, à 245, 340 et 355 mμ ainsi qu'une série importante de points d'inflexion. Seuls les phénols obtenus par pyrolyse à 500° diffèrent notablement de ceux que nous avons extraits des pyrolysats 650, 700, 750 et 800°; ils renferment de fines aiguilles orangées, dont le spectre d'absorption U.V. possède les caractéristiques suivantes :

maxima	235 et 305 mμ
minima	260 mμ
inflexion	285 mμ

Toutefois, il n'a pas été possible d'identifier ces aiguilles vu la très faible quantité de phénols dont nous disposions.

ANALYSE DES PHENOLS OBTENUS PAR PYROLYSE A 750°

Cette analyse a été effectuée systématiquement par chromatographie sur papier. Nous avons recherché quels pouvaient être les solvants donnant une séparation correcte parmi la liste donnée à propos des phénols P_1 des extraits

toluèniques de brai(c.f. 1ère partie, chapitre II). Seuls nous ont donné des résultats intéressants les solvants suivants :

1 - Acide acétique - eau (60/40)
2 - Méthanol - Acide formique - eau (5/1/5)
3 - Méthancl - eau (90/10)

La révélation des taches a été effectuée d'une part en lumière ultraviolette (lampe de Wood), en présence parfois de vapeur d'ammoniaque, d'autre part, en utilisant les réactifs colorés classiques des phénols :

A - perchlorure de fer
B - acide sulfanilique diazoté
C - paranitraniline diazotée
D - benzidine diazotée

Les trois derniers de ces réactifs ont été utilisés soit purs soit avec pulvérisation ultérieure de carbonate de sodium en solution aqueuse à 10 %.

A l'aide des trois solvants décrits ci-dessus, nous avons pu observer:

Solvant n°1 : 6 taches, dont les Rf sont compris entre 0,60 et 0,80

Solvant n°2 : 6 taches dont les Rf sont compris entre 0,50 et 0,80

Solvant n°3 : 4 taches dont les Rf sont compris entre 0,70 et 0,80, ainsi qu'une tache de Rf = 0,34

Il faut signaler que, d'une expérience à l'autre, nous avons obtenu des variations de Rf assez importantes pour une même tache. Ceci peut provenir de très légères variations de la concentration des solvants employés, au cours du temps, ainsi que des variations de l'état atmosphérique(température ambiante et hygrométrie principalement).

Les taches obtenues ont été éluées à l'éther. Sur les éluats nous avons procédé à la détermination du spectre

d'absorption ultraviolet, à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN, modèle D.U., en opérant point par point, à raison d'une mesure tous les 5 m/u, de 220 à 400 m/u .

Nous avons ainsi pu constater que deux des taches que nous obtenions à l'aide de chacun des trois solvants utilisés, possédaient des spectres rigoureusement identiques à ceux du phénanthrol-1 et du phénanthrol-9, spectre donné par FRIEDEL et ORCHIN (72), à savoir :

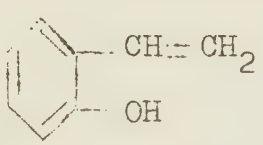
PHENANTHROL-1 maxima pour : 246,5;251,5;259;305;338,5;355 m/u
minima pour : 249,5;257,5;288;302;329,5;347 m/u
inflexion pour : 265; et 325 m/u

PHENANTHROL-9 maxima pour 247,2;252;275;305;342 et 358 m/u
minima pour 251;272;286;333 et 349 m/u

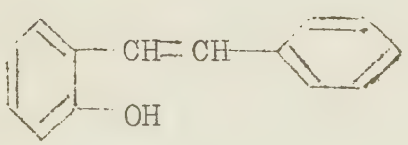
Les autres taches n'ont pas présenté suffisamment de caractères distinctifs pour nous permettre de les identifier à l'aide du recueil de FRIEDEL et ORCHIN (72).

Afin de s'assurer de façon absolue de la présence des phénanthrols-1 et -9 dans les phénols P_1 provenant de la pyrolyse du mélange de benzène et de coumarone à 750°, nous avons effectué une série de chromatographies suivant la technique descendante, visant à comparer les phénols P_1 avec quatre phénols témoins possédant un squelette carboné tel qu'on puisse s'attendre à les obtenir à partir de la condensation du benzène et de la coumarone. Ces phénols obtenus par synthèse étaient :

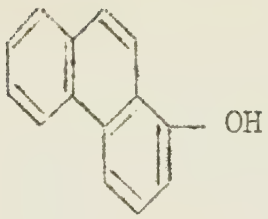
ortho-hydroxy styrène



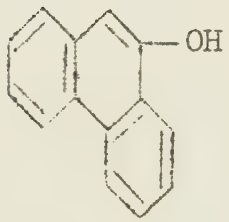
ortho-hydroxy stilbène



phénanthrol-1



phénanthrol-9



Ces quatre produits, ainsi que les phénols P_1 ont été déposés en haut d'une feuille de papier Whatmann n°1 de 45 x 45 cm et chromatographiés dans une cuve Schandon. La révélation des taches a été faite à l'aide des quatre réactifs A,B,C,D; il faut remarquer que la pulvérisation de carbonate de sodium à 10 %, si elle augmente l'intensité des colorations, ne fait apparaître aucune tache nouvelle. Les résultats de ces chromatographies sont résumés dans le tableau n° X.

De cette série de chromatographies, on peut conclure:

1) A l'absence d'ortho-hydroxy styrène dans les phénols P_1 étudiés. En effet, quelque soit le solvant employé, l'hydroxy-styrène ne se révèle pas par chromatographie ni ne donne de réactions colorées.

2) A l'absence d'ortho-hydroxy stilbène dans les phénols P_1 . Pour ce phénol, nous n'avons observé ni identité des Rf, ni identité des colorations avec aucune des taches provenant de la fraction P_1 .

3) A la présence de phénanthrol-1 et de phénanthrol-9 dans les produits de pyrolyse du mélange de coumarone-benzène. Pour ces deux composés, les coïncidences de Rf et de colorations ont été complètes avec celles observées sur les deux taches des phénols P_1 que nous avions mises en cause. L'analyse par élution et spectrophotométrie d'absorption, telle que nous l'avons décrite précédemment renforce également ces conclusions.

Phénols	Solvants utilisés (Rf)			Fluorescence en lumière U.V.		Réactions colorées			
	1	2	3	Avec NH_3	Sans NH_3	A	B	C	D
P_1 750°	0,92 0,83 0,77 Traînée 0,60	0,88 0,72 0,67 Traînée 0,40	0,90 0,80 0,78 Traînée 0,50	néant verte verte	brune violette violette	rose néant néant	jaune rose pâle orangé	jaune saumon brun orangé	jaune rose pâle violet
O-hydroxy-styrène	0,82	non révéla-ble	non révéla-ble	violet très intense	violet pâle	vert pâle	ocre jaune	jaune orangé	rouge
O-hydroxy-stilbène	0,87	0,78	0,83	bleue	bleue	jaune	vert olive	gris vert	jaune
phénanthrol-1	0,77	0,67	0,78	verte	violette	néant	brun orangé	brun orangé	violet
phénanthrol-9	0,83	0,72	0,80	verte	violette	néant	rose pâle	rose saumon	rose pâle

TABLEAU N° X

En ce qui concerne la tache brunâtre, de Rf = 0,92-0,88- et 0,90 dans les solvants 1-2 et 3 respectivement, nous pensons qu'il s'agit vraisemblablement du composé d'addition phénanthrène-quinone, dihydro-9,10, phénanthrène diol-9,10 (addition du type quinhydrone). En effet, le phénanthrol-9 s'oxyde facilement en solution pour donner la phénanthrène-quinone, ce que nous avons observé fréquemment lors de la synthèse de ce phénol. Or, la phénanthrène-quinone ne réagit pas avec les amines diazotées; il faut donc admettre la présence de groupements hydroxyles dans le composé obtenu pour justifier les réactions colorées. De plus, lors de certains essais, le phénanthrol-9 s'est révélé difficilement caractérisable, alors que la tache brune dont serait responsable la quinhydrone était très importante, ce qui tend à prouver que, dans certaines conditions, le phénanthrol-9 s'oxyde presque complètement.

La présence du phénanthrol-1 et du phénanthrol-9 dans les phénols P_1 est donc prouvée:

- par l'identité des Rf des produits provenant des phénols P_1 avec des échantillons de phénanthrols synthétiques, et ceci dans trois solvants différents de polarités très distinctes.
- par l'identité des colorations obtenues avec divers réactifs spécifiques.
- par l'identité des spectres d'absorption U.V.

II - ETUDE COMPAREE DES PHENOLS PROVENANT DE LA PYROLYSE A DIFFERENTES TEMPERATURES, DU BENZENE ET DE LA COUMARONE.

Ayant mis en évidence dans les phénols P_1 (750°) le phénanthrol-1 et le phénanthrol-9, nous avons recherché la présence de ces deux composés dans les phénols P_2 provenant de la même opération, ainsi que dans les phénols P_1 et P_2 résultant de la pyrolyse du mélange coumarone-benzène à 650°,

700° et 800°. A cet effet, nous avons employé la même méthode:

1) chromatographie sur papier en bande de 65 mm, suivie de l'élution à l'éther des taches, et de la détermination du spectre d'absorption dans l'ultraviolet de chacun des éluats.

2) chromatographie comparée des fractions phénoliques étudiées et des quatre phénols synthétiques mentionnés ci-dessus, suivie de la révélation des taches à l'aide des réactifs colorés habituels.

Le phénanthrol-1 et le phénanthrol-9 ont été ainsi mis en évidence dans les phénols P_1 et P_2 résultant des pyrolyses à 700, 750 et 800°.

Les fractions P_1 et P_2 provenant de la pyrolyse à 650°, si elles montrent bien un spectre d'absorption ultraviolet contenant les caractéristiques principales du phénanthrol-1 (maxima à 245, 340 et 355 mμ) ne nous ont pas laissé isoler ce composé par chromatographie sur papier; pour ces fractions la présence du phénanthrol-1 est probable; celle du phénanthrol-9 est aléatoire.

Il faut remarquer, d'autre part, que, plus la température de la pyrolyse s'élève, plus le nombre de phénols entraînables par chromatographie à l'aide des solvants déjà cités et révélables par les réactifs habituels, se restreint. En effet, tandis que les phénols obtenus à 650° laissent apparaître un grand nombre de taches, chacune ne renfermant que très peu de produit, les phénols obtenus à 800° ne laissent plus observer que les phénanthrols-1 et -9, qui ont alors une concentration relativement élevée. Par contre, la quantité de produits brunâtres, non entraînés par les solvants, et restant au bas de la feuille lors des chromatographies, augmente très sensiblement des phénols P_1 aux phénols P_2 et des phénols obtenus à 650° à ceux obtenus à 800°.

L'augmentation du nombre des taches obtenues avec les phénols produits à 650 ou 700°, par rapport à ceux provenant

de pyrolyses à 750 ou 800°, semble prouver que, lorsque la température de la pyrolyse augmente, les phénols subissent certaines condensations qui augmentent leurs masses moléculaires, sans que le nombre de leurs groupements hydroxyles soit modifié. On sait, en effet, que le Rf varie d'un phénol à un autre proportionnellement au rapport:

$$\frac{\text{nombre de groupements fonctionnels}}{\text{masse moléculaire}} .$$

Donc, toute augmentation de la masse moléculaire laissant inchangé le nombre des OH phénoliques entraînera un abaissement du Rf ; ainsi la substitution d'un radical phényle sur l'un des phénanthrols identifiés (conduisant à un phényl-phénanthrol), entraînera un abaissement considérable du Rf pour le dérivé substitué.

Ceci confirme les faits observés précédemment(IIème partie, chapitre II). Nous avions vu que la diminution de la quantité de phénols P_1 lorsque la température de pyrolyse augmentait, coïncidait avec l'apparition des phénols P_2 et P_3. Ainsi, les condensations permettant de passer du stade P_1 aux stades P_2 et P_3 (phénates insolubles) auraient déjà lieu au sein même des phénols P_1.

CHAPITRE II - ANALYSE DE LA FRACTION NEUTRE RESULTANT DE LA PYROLYSE A 750° DU MELANGE COUMARONE-BENZENE

Le goudron résultant de la pyrolyse à 750° du mélange équimoléculaire de coumarone et de benzène a été lavé à la soude, ce qui en a extrait les phénols. Après élimination de la coumarone résiduelle, il reste 28,7 g (obtenus à partir de 118 g de coumarone et de 78 g de benzène) d'un produit brun foncé, très visqueux, qui renferme les produits n'ayant pas de caractères acides, formés au cours de la pyrolyse. Parmi ces produits, se trouveraient :

- les produits de condensation du benzène (biphényle principalement, terphényles, triphénylène ....)
- les produits de condensation de la coumarone(actuellement ces produits sont très peu connus)
- les produits résultant de la condensation du benzène sur la coumarone. Parmi ces produits, le plus important, selon KRAEMER et SPILKER doit être le phénanthrène.

I - DISTILLATION DE LA FRACTION NEUTRE

Cette fraction a été distillée sous un vide de 1mm Hg, à l'aide d'une colonne sans remplissage. Le distillat a été recueilli en trois parties, dont les deux premières correspondent approximativement aux domaines du biphényle (point d'ébullition calculé sous 1mm: 73°) et du phénanthrène(point d'ébullition calculé sous 1mm = 121°), produitsdont la présence est la plus probable dans le pyrolysat.

Nous avons obtenu ainsi quatre fractions, dont les caractéristiques principales sont :

FRACTION A

Température de distillation (en tête de colonne) :

70/100°. Cette fraction, d'un poids de 3,7 g représente environ 11 % du pyrolysat et se présente sous forme de cristaux jaune pâle. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet présente :

2 maxima pour 250 et 299 mμ (ce dernier étant très peu intense)
2 minima pour 229 et 295 mμ (courbe 6)

FRACTION B

Température de distillation : 100/150°

Cette fraction, d'un poids de 12,4 g, représente 40 % du pyrolysat. Elle est constituée de cristaux brunâtres, déliquescents, noircissant à l'air et au contact des métaux. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet présente les caractéristiques suivantes :

maxima pour 250 (très intense)
276, 292 et 300 mμ
333, 355 et 376 mμ

minima pour 269, 283, 295 mμ
et pour 331, 347 et 366 mμ

inflexion pour 312 mμ

(courbe 7)

FRACTION C

Température de distillation : 150/175°

C'est une huile jaune contenant des cristaux orangés, noircissant rapidement à l'air. D'un poids de 4 g, elle représente 13 % du pyrolysat total. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet présente les caractéristiques:

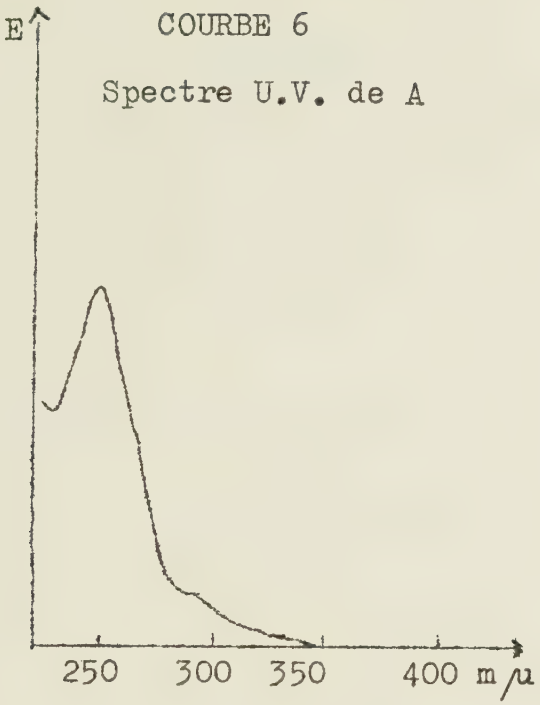
maxima : 300 mμ
273, 285, 295 mμ

minima : 235 mμ
270, 280; 289 mμ

(courbe 8)

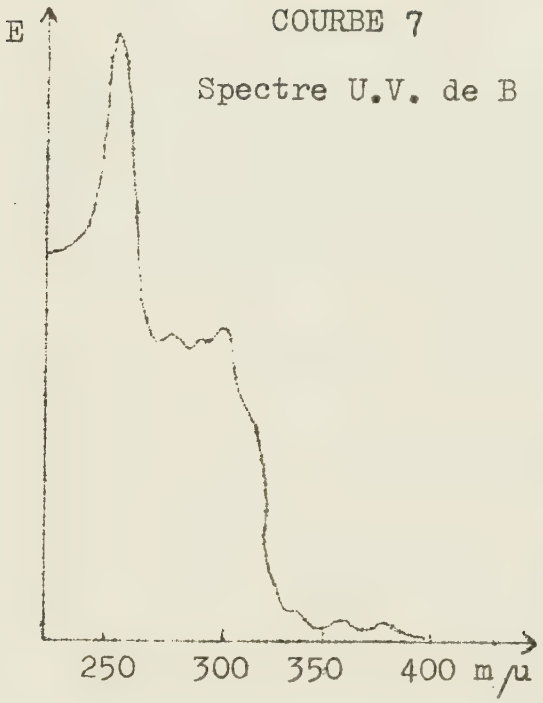
COURBE 6

Spectre U.V. de A



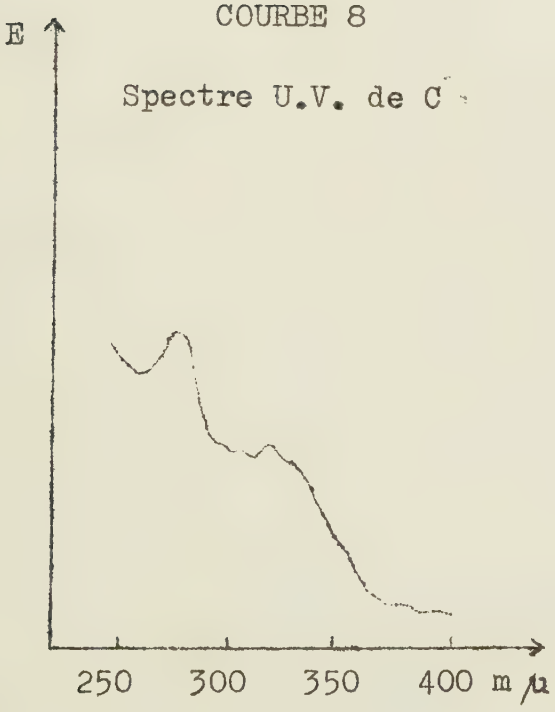
COURBE 7

Spectre U.V. de B



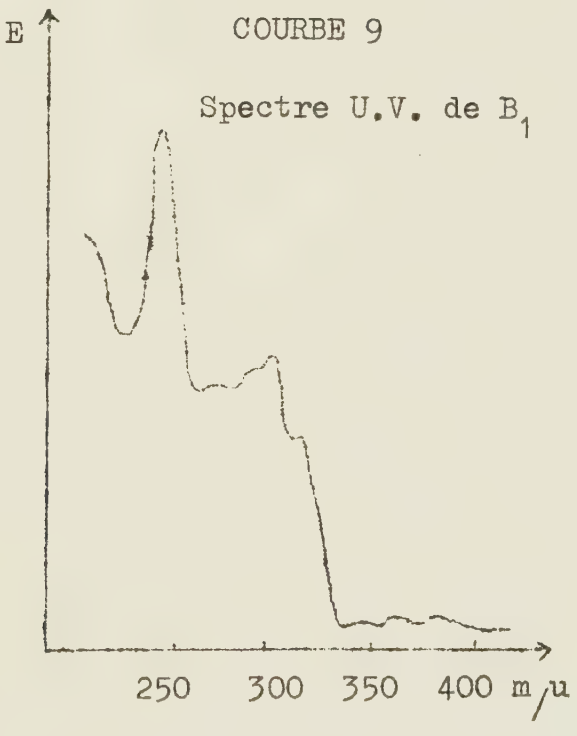
COURBE 8

Spectre U.V. de C



COURBE 9

Spectre U.V. de B_1



FRACTION D

Cette fraction qui n'a pas été distillée, bien qu'elle contienne des constituants volatils, est une huile brune, très dense et visqueuse, qui, par refroidissement, donne un verre noir. Son poids est de 7,5 g, ce qui représente 24 % du pyrolysat total.

II - ANALYSE DE LA FRACTION A

Le spectre d'absorption U.V. de cette fraction laisse prévoir qu'il s'agit surtout de BIPHENYLE.

Une première cristallisation dans l'alcool à 95°, nous a donné 1,5 à 2 g de biphényle brut (F = 63-68°), qui par cristallisation dans le même solvant ont donné 0,5 g de biphényle très pur (F = 69-70°, et point de fusion mélangé non abaissé).

Le résidu, non cristallisable, est une huile jaune, renfermant d'une part de la coumarone (traces) n'ayant pas été éliminée lors des opérations précédentes, d'autre part des composés possédant un maxima d'absorption U.V. vers 300 m μ (fluorène ou phényl-2 coumarone, par exemple) et que l'on doit retrouver dans les fractions suivantes

III - ANALYSE DE LA FRACTION B.

L'analyse de cette fraction, effectuée à la fois par chromatographie d'adsorption sur alumine activée et par chromatographie en phase gazeuse utilisant différentes phases stationnaires, a montré que ses principaux constituants étaient:

- Biphényle
- Phényl-2 coumarone
- Fluorène
- Anthracène
- Phénanthrène
- Ortho-Terphényle

Nous avons également pu mettre en évidence des traces

de coumarone, de para et de méta terphényle, que nous avons pu estimer à moins de 0,5 %.

III - a) Préparation et étalonnage de l'alumine activée.

Les constituants de la fraction B n'étant pour la plupart que très peu polaires, nous avons été dans l'obligation d'utiliser pour la chromatographie d'adsorption des alumines très activées, que nous avons préparées de la façon suivante:

III-a-1) Alumines de degré d'activité II, selon BROCKMANN et SCHODDER (76)

2,300 kg d'alumine PROLABO pour chromatographie ont été lavées avec 4 litres d'une solution d'acide chlorhyrique à 10 %. L'alumine est ensuite filtrée et lavée par décantation, jusqu'à neutralité. Après un premier séchage à l'air et à la température ordinaire, l'alumine a été activée par séchage dans une étuve ventilée à des températures allant de 110 à 180°, pendant des durées de 24 à 48 heures, suivant la force de l'alumine désirée.

L'alumine ainsi obtenue a été étalonnée suivant la méthode de BROCKMANN et SCHODDER (76).

Dans une colonne en verre (h = 10 cm, ∅ = 1 cm) on verse 10 cm3 du mélange benzène-éther de pétrole (E<60°), 10/40, puis une bouillie faite avec 6 g d'alumine et quelques cm3 du même solvant.

On prépare deux solutions:

Solution A
(50 mg d'azobenzène
) 50 mg de p-méthoxy azobenzène
(25 cm3 de benzène
)100 cm3 d'éther de pétrole (E<60°)

Solution B
(50 mg de p-méthoxy azobenzène
) 50 mg de benzène-azo(β naphtol)dit"jaune soudan"
(25 cm3 de benzène
)100 cm3 d'éther de pétrole (E<60°)

Une alumine présentant les caractéristiques suivantes a été déclarée de grade II :

1er essai: on verse au sommet de la colonne 5 cm3 de la solution A et développe le chromatogramme avec 10 cm3 de solvant. Seul l'azobenzène est élué et passe dans le filtrat.

2ème essai: on verse au sommet de la colonne 5 cm3 de la solution B et développe les chromatogrammes avec 10 cm3 de solvant.

Le jaune soudan et le paraméthoxyazobenzène restent adsorbés et forment deux zones distinctes, plus ou moins séparées selon la force de l'alumine.

III-a-2) Alumine de degré d'activité I

Ne pouvant réussir à préparer une telle alumine par séchage, nous avons utilisé de l'alumine WOELM, neutre, livrée directement à son degré maximum d'activité (grade I): ALUMINIUM OXYD WOELM, NEUTRAL, AKT-STUFE I ZUR CHROMATOGRAPHIE, Ref = 4631.

III - b) Chromatographie sur alumine de la Fraction B

Différents essais nous ont conduit à adopter un fractionnement en deux temps:

1) fractionnement primaire, effectué sur une alumine de grade II, ayant pour but de séparer du reste de la fraction les constituants les plus condensés en carbone.

2) fractionnement secondaire, effectué sur alumine de grade I, ayant des fins purement analytiques.

III-b-1) Fractionnement primaire.

Le fractionnement, qui est plus une filtration sur alumine qu'une chromatographie, vise surtout à éliminer les impuretés très colorées, de fluorescence vive et nécessite une alumine ni trop activée, ce qui provoquerait la séparation des cons-

tituants majeurs avec formation de traînées, ni trop peu active, ce qui se traduirait par une coloration brune relativement importante de l'ensemble des éluats. L'alumine convenant le mieux à cette opération, déterminée à la suite de plusieurs essais, est une alumine de grade II, activée à 180° durant 48 heures.

5 g de la fraction B, en solution dans l'hexane technique ($60° < E < 80°$) sont introduits en haut d'une colonne d'alumine d'activité II, dont les dimensions étaient :

hauteur : 30 cm
diamètre: 3 cm
poids de l'alumine : 250 g

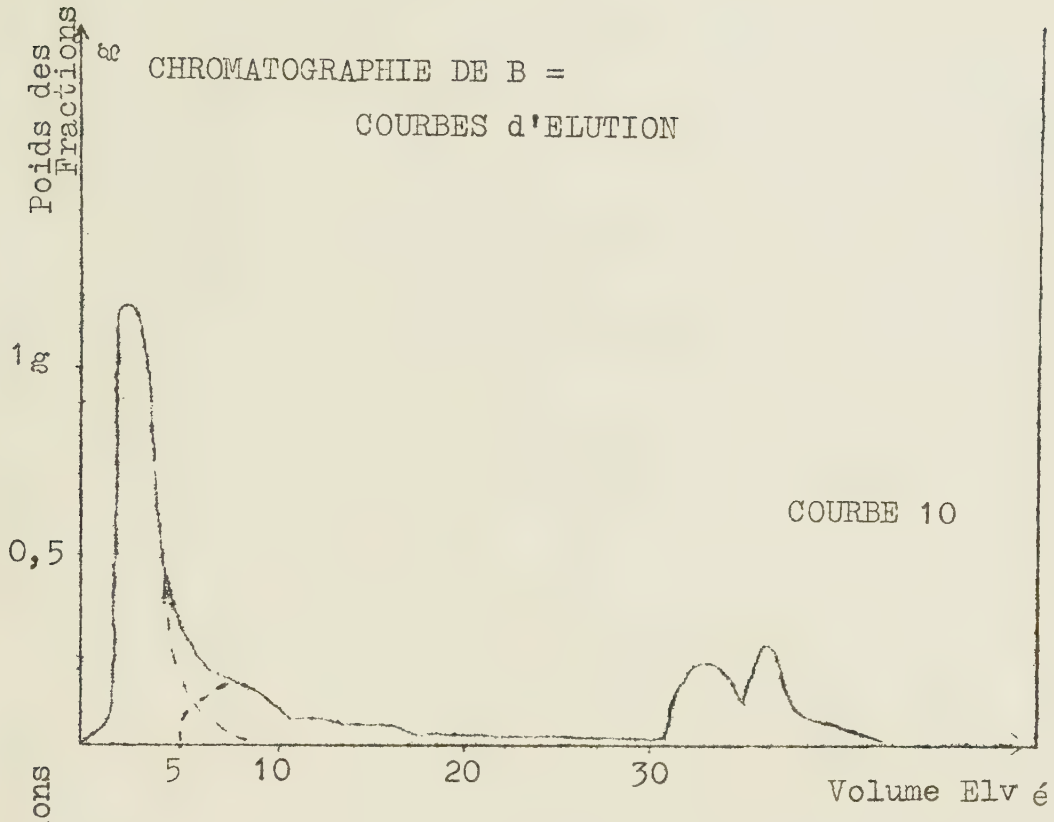
L'élution a été effectuée à l'hexane technique; les éluats recueillis à l'aide d'un collecteur automatique donnant des fractions de 55 cm3, ont été évaporés à sec et pesés. L'élution est arrêtée lorsque le poids de chaque fraction est inférieur à 10 milligrammes.

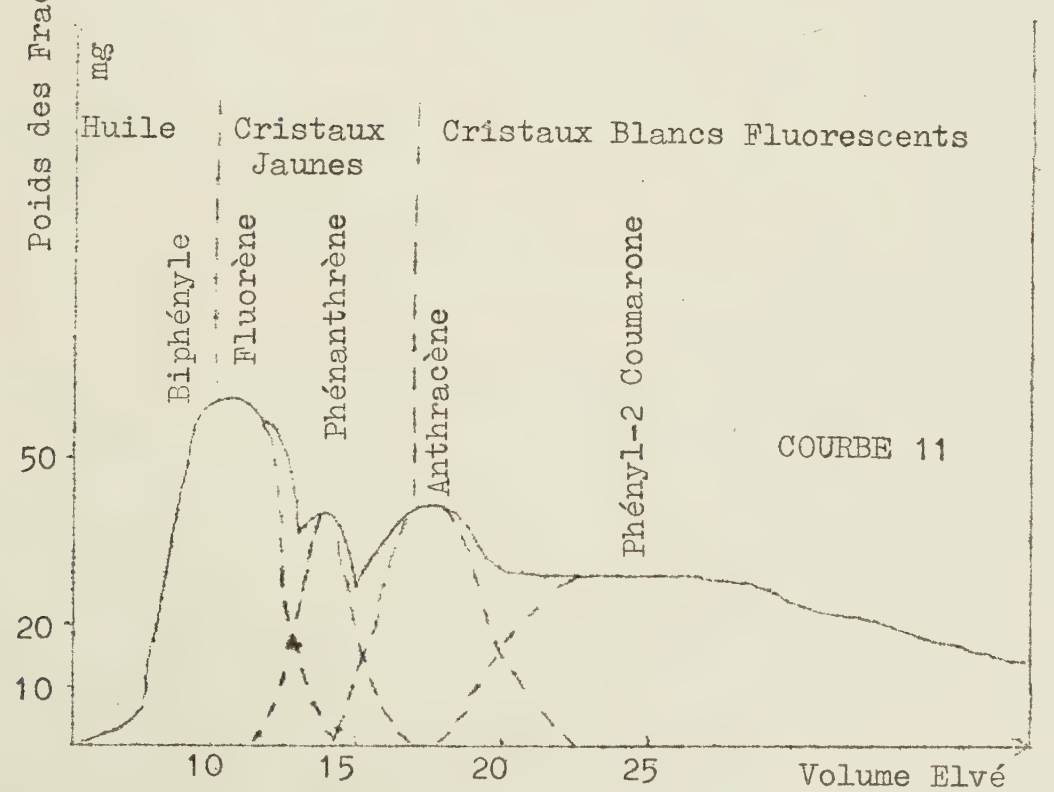
Nous avons ainsi obtenu 25 fractions. La courbe d'élution de ces fractions (courbe 10: concentration de l'éluat en fonction du volume d'éluat écoulé) laisse apparaître 7 pics enchevêtrés qui nous ont permis de regrouper 7 fractions principales :

B_1 = 2,647 g
B_2 = 0,909 g
B_3 = 0,277 g
B_4 = 0,141 g
B_5 = 0,104 g
B_6 = 0,078 g
B_7 = 0,062 g

Par lavage de la colonne au benzène, nous avons récupéré 1,162 g de produits fortement colorés en brun. Le rendement total de cette opération est donc pratiquement quantitatif.

Les fractions B_1 ... B_7 ont été conservées dans l'hexane anhydre.


Poids des Fractions
g
CHROMATOGRAPHIE DE B =
COURBES d'ELUTION
1 g
0,5
COURBE 10
5
10
20
30
Volume Elv é


Poids des Fractions
mg
Huile
Cristaux Jaunes
Cristaux Blancs Fluorescents
Biphényle
Fluorène
Phénanthrène
Anthracène
Phényl-2 Coumarone
COURBE 11
50
20
10
10
15
20
25
Volume Elvé

III-b-2) Fractionnement secondaire.

Nous avons tracé pour chacune des 7 fractions décrites ci-dessus le spectre d'absorption U.V. Tous les spectres obtenus possèdent les mêmes caractéristiques, en ce qui concerne la position des divers points singuliers, seules diffèrent les hauteurs relatives des différents pics. Le spectre de B_1 notamment est pratiquement identique à celui de la Fraction B initiale (courbe 9). Sur la base de cette constatation, nous avons conclu que la fraction B_1 contenait la majeure partie des constituants principaux de la fraction B et avons limité notre analyse à cette fraction.

La fraction B_1, donc, en solution dans l'hexane anhydre a été chromatographiée sur alumine de grade I(alumine WOELM), à l'aide d'une colonne dont les caractéristiques étaient:

hauteur: h = 38 cm
diamètre : Ø = 3 cm
Poids de l'alumine : 240 g

Tous les solvants utilisés au cours de cette opération ont été rectifiés, séchés sur sodium, puis distillés; la moindre trace d'humidité peut influer, en effet, de façon défavorable sur le degré d'activation de l'alumine.

Solvants utilisés :

Hexane technique $60° < E < 80°$
Benzène 78/80°

La colonne était alimentée en solvant par un dispositif à niveau constant qui, tout en évitant les turbulences au sommet de la colonne, nous a permis d'obtenir une vitesse et une pression d'écoulement constantes tout au long de l'opération. L'éluat a été recueilli systématiquement par fractions de 55 cm3, à l'aide d'un collecteur automatique procédant par volume constant. L'élution s'est poursuivie 18 jours sans interruption.

Nous avons recueilli, au total :

115 fractions dans l'hexane

50 fractions dans un mélange hexane-benzène, dont la concentration en benzène croissait exponentiellement(gradient d'élution à deux récipients superposés).

10 fractions au benzène pur

10 fractions à l'alcool 95°

Sur chaque fraction, nous avons pu déterminer, outre le poids , le spectre d'absorption U.V. Nous avons pu ainsi constater que seules les 50 premières fractions contenaient des produits suffisamment distincts pour que l'identification puisse en être entreprise avec succès. Chacun de ces composés correspond d'ailleurs à une particularité de la courbe d'élution (courbe 11).

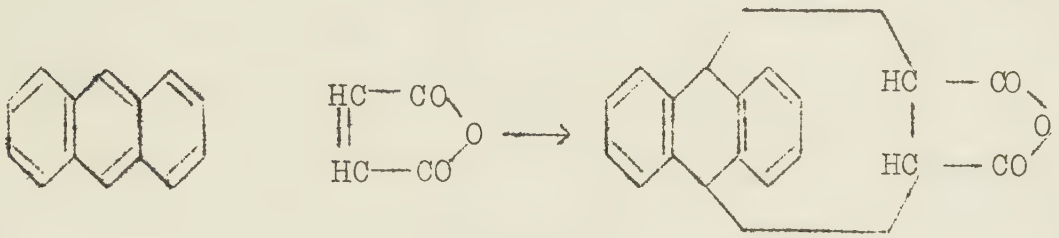
Les autres fractions ont été regroupées. Il est vraisemblable qu'elles contiennent, outre des quantités appréciables de composés présents dans les cinquante premières fractions (phénomène de traînée lors de la chromatographie), quelques-uns des constituants mineurs de la fraction B_2

III - c) Identification des principaux constituants de la Fraction B

III-c)1- Anthracène

Cet hydrocarbure, responsable des bandes d'absorption ultraviolette à 250, 331, 347 et 366 m/u, a été mise en évidence directement sur la fraction B_1 résultant du fractionnement primaire. On le trouve également dans un grand nombre de fractions provenant de la chromatographie secondaire; en effet, les fractions B_1 (18 à 100) ont toutes une fluorescence bleue intense en lumière de Wood et présentent toutes les bandes caractéristiques de l'anthracène (339, 355 et 375 m/u). Ce composé nous a d'ailleurs considérablement gêné dans la purification de ces fractions(fractions de phényl-2 coumarone principalement). Pour l'éliminer, nous avons fait appel à la

faculté que possèdent ses carbones méso de se comporter comme l'extrémité d'un diène, et de réagir avec l'anhydride maléique pour donner un composé d'addition (réaction de DIELS & ALDER (77)).



anhydride endoanthracène maléique

L'anhydride endo-anthracène maléique peut être soit cristallisé directement à partir du milieu réactionnel, ce qui nous a permis de l'extraire et de l'identifier, soit extrait par les solutions aqueuses alcalines, ce qui nous a permis de l'éliminer et d'obtenir ainsi des produits exempts d'anthracène.

300 mg de la fraction B_1 ont été mis en solution dans 5 cm3 de xylène anhydre avec 70 mg d'anhydride maléique. On laisse bouillir à reflux durant 40 minutes, puis on distille lentement environ 1 à 2 cm3 de xylène. Au bout de 48 heures, il se forme à partir de la solution refroidie, quelques cristaux d'anhydride endo-anthracène maléique, que l'on décante, lave avec du xylène et cristallise trois fois dans le xylène. Le produit est ensuite séché à l'étuve à 130°, puis sous 1 mm Hg à 60°.

L'anhydride endo-anthracène maléique ainsi obtenu, n'abaisse pas le point de fusion (F = 262°) d'un échantillon obtenu à partir d'anthracène pur commercial et possède un spectre I.R. rigoureusement identique.

La présence de l'anthracène dans le pyrolysat de benzène

et de coumarone est donc prouvée par :

- la présence de bandes d'absorption U.V. caractéristiques qui disparaissent par traitement à l'anhydride maléique.

- la réaction avec l'anhydride maléique conduisant à un produit identique à celui obtenu à partir de l'anthracène pur.

III-c)-2- Biphényle

Les fractions 8,9,10 obtenues par chromatographie de B_1 présentent un spectre d'absorption U.V. analogue à celui du biphényle ou du métaterphényle(max. pour 250 m/u, min. pour 225 m/u). Elles sont d'ailleurs huileuses et ont une odeur rappelant fortement celle du biphényle. Par regroupement des fractions 8 et 9, on obtient 110 mg d'un produit très soluble dans tous les solvants organiques. Deux cristallisations successives dans le méthanol nous ont donné quelques cristaux F = 55-65°.

Vu la très faible quantité de méta-terphényle (F = 80°) contenu dans la fraction B, quantité dont l'estimation a pu être faite par ailleurs d'après les résultats donnés par les chromatographies liquide-gaz(moins de 5 ppm), nous avons conclu être en présence de biphényle (F = 70°)

III-c)-3- Fluorène

Les fractions 11 à 15 obtenues par chromatographie de B_1, se présentent sous forme de cristaux jaunâtres, non fluorescents, fondant entre 60 et 115° et dont le spectre d'absorption U.V. présente 3 maxima (260,290 et 300 m/u). Nous avons vérifié dans l'ouvrage de FRIEDEL & ORCHIN(72) que les composés de la série du fluorène(fluorène et méthyl-9 fluorène notamment) présentaient des spectres U.V. très voisins de ceux que nous obtenions pour les fractions 11-15.

La fraction 12 (37 mg) a été soumise à la cristallisa-

tion, les cristaux obtenus fondent à 112-114°(Point de fusion pris au microscope LEITZ, à platine chauffante et lumière polarisée) tandis que les liqueurs-mères s'enrichissent en composés ayant un point de fusion assez bas et dont l'odeur rappelle celle du biphényle.

Le point de fusion du fluorène pur, n'est pas abaissé lorsqu'on le mélange avec les cristaux obtenus après trois cristallisations dans le méthanol de la fraction 13.

Les spectres d'absorption I.R.(dont le relevé a été effectué à l'aide d'un spectrographe enregistreur PERKIN-ELMER "INFRACORD") et U.V.(relevé au Beckmann) des cristaux obtenus, sont rigoureusement identiques à ceux du fluorène.

Les fractions 11 à 15 sont donc constituées par du fluorène, l'impureté principale étant vraisemblablement le biphényle.

L'identité du fluorène est prouvée par :

1) Point de fusion
2) Point de fusion mélangé
3) Spectre U.V.
4) Spectre I.R.

III-c)-4- Phénanthrène

Les fractions 16 à 26 montrent une fluorescence bleue intense et laissent déposer au bout de deux semaines en solution dans l'hexane, de gros cristaux incolores.

Le spectre U.V. de ces fractions est celui du phénanthrène, mais comporte en plus trois bandes d'absorption(340, 355 et 375 mμ) dans la région caractéristique de l'anthracène.

La fraction 19(41 mg) a été étudiée par cristallisation fractionnée dans l'hexane d'abord, puis le méthanol. Cette fraction s'est révélée un mélange complexe de composés fondant vers 100° et de composés ayant un point de fusion nettement

plus élevé (150-170°), ces derniers étant beaucoup moins solubles, dans l'hexane notamment. A partir de ce mélange il ne nous a pas été possible d'obtenir de composés présentant un point de fusion défini (la fusion des cristaux obtenus après une dizaine de cristallisations s'étale sur une trentaine de degrés). Nous avons donc repris nos recherches sur la fraction 17 (40 mg).

Cette fraction, après 7 cristallisations successives dans l'hexane et le méthanol nous a donné des cristaux fondant entre 93 et 99° au microscope LEITZ. Ces cristaux n'abaissent pas, par mélange, le point de fusion du phénanthrène pur commercial (pour le phénanthrène pur, dans les conditions où nous avons opéré, le point de fusion est de 95-99° alors que FLITT (78) = 99-100°). D'autre part, l'étude par spectrophotomètrie U.V. et I.R. nous a donné des spectres identiques pour les cristaux que nous avions isolés et pour le phénanthrène.

L'impureté principale des fractions 16-26 semble être l'anthracène, comme le montrent les spectres U.V. effectués sur les fractions issues directement de la chromatographie secondaire.

Le phénanthrène a donc été identifié :

- par son point de fusion
- par le point de fusion mélangée avec du phénanthrène pur
- par son spectre UV
- par son spectre IR

III-c)-5- Phényl-2 coumarone

Les fractions 26 à 30 montrent par spectrophotométrie UV, la présence d'un composé possédant un maximum d'absorption à 300 m μ, accompagné de notables quantités de phénanthrène et d'anthracène. Toutefois, le maximum d'absorption situé à 300 m μ est très intense, par rapport à ceux de l'anthracène et du phénanthrène, dans les fractions 31 à 40(250 et 235-280 m μ).

Nous avons donc regroupé les fractions 31 et 32(43 mg au total), ces fractions se présentent sous forme de cristaux blancs, de fluorescence bleu-violet, et fondent à 90-110°.

Le spectre UV présente les caractéristiques suivantes:
Maxima: 250,300,307,340,357,375 mμ
Minima: 225,260,210,235,245 et 265 mμ .

Quatre cristallisations de cette fraction dans le méthanol donnent un produit F = 119-120°, qui n'abaisse pas le point de fusion d'un échantillon de phényl-2 coumarone synthétique. Néanmoins, le produit obtenu montre une fluorescence bleu-violet intense, perceptible même en lumière naturelle, et possède un spectre UV possédant encore, bien que considérablement affaiblies, les caractéristiques de l'anthracène (maxima à 250,340,357 et 375 mμ).

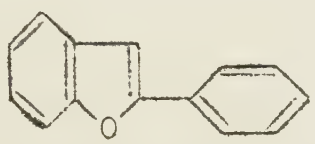
Pour éliminer l'anthracène, nous avons donc traité les liqueurs-mères résultant des cristallisations précédentes, par l'anhydride maléique, de façon à pouvoir entraîner ensuite par la soude l'anhydride endo-anthracène maléique formé.

Les cristaux obtenus par élimination du méthanol, à partir des liqueurs-mères ont été repris par 5 cm3 de xylène; on ajoute alors 100 mg d'anhydride maléique, et fait bouillir à reflux durant 40 minutes. La solution est ensuite traitée par 10 cm3 de soude à 10 % et portée à 100° durant 15 minutes. Après refroidissement, on décante la solution alcaline qui contient les sels de sodium des acides maléique et endo-anthracène maléique, puis lave la couche hydrocarbonée à l'eau jusqu'à neutralité. Le xylène est évaporé ensuite sous vide, en présence d'un excès d'alcool éthylique à 95°.

Le produit résultant de ce traitement, s'il montre encore une très faible absorption à 250 mμ , ne présente plus les bandes caractéristiques de l'anthracène (335-375 mμ).

Quatre cristallisations dans le méthanol suffisent pour obtenir un produit ayant un spectre UV rigoureusement identi-

que à celui de la phényl-2 coumarone. L'identification a été achevée par la détermination du point de fusion mélangée et du spectre d'absorption I.R. comparé à celui de la phényl-2 coumarone.



Phényl-2 coumarone

Essai d'extraction directe de la phényl-2 coumarone

Dans le but d'obtenir directement la phényl-2 coumarone à partir du pyrolysat de coumarone-benzène, nous avons procédé à un entraînement à la vapeur d'eau de la fraction B_1 ; la coumarone facilement entraînable, est en effet, susceptible d'être obtenue à un degré de pureté intéressant par cette technique.

Nos essais ont porté sur 400 mg de la fraction B_1, obtenue après la chromatographie primaire. Si les produits entraînés à la vapeur montrent bien un affaiblissement considérable de la bande d'absorption UV à 250 mμ, il a été toutefois impossible de faire disparaître complètement cette bande en utilisant cette méthode.

Nous avons d'ailleurs repris cette étude sur un mélange contenant 50 mg de phénanthrène pur(commercial) et 50 mg de phényl-2 coumarone pure(synthétique). Il faut signaler que le spectre U.V. d'un tel mélange ne montre que peu de différences avec celui du phénanthrène pur. 86 mg du mélange ont été entraînés par 100 cm3 d'eau environ; les produits non entraînés(phénanthrène) représentent 15 % du mélange initial. Le spectre U.V. du distillat étant pratiquement identique à celui du phénanthrène, nous avons donc renoncé à obtenir une séparation convenable de la phényl-2 coumarone dans ces conditions.

III-c)-6- Conclusion

La superposition des spectres d'absorption U.V. des constituants décrits ci-dessus, reconstitue d'une façon presque parfaite le spectre U.V. de la fraction B_1, ou même celui de la fraction B. Quelques essais de chromatographie sur papier de cette fraction, dans le solvant n°3(méthanol-eau 90/10), nous avait d'ailleurs donné une large tache unique dont le spectre U.V. était identique :

Maximum à 250 mμ : biphényle
phénanthrène
anthracène
fluorène

Maximum à 275 et 290 mμ :
phénanthrène
Phényl-2 coumarone
fluorène

Maximum à 300 mμ : phényl-2 coumarone
fluorène

Maximum à 312 mμ : phényl-2 coumarone

Maximum à 340,355 et 375 mμ :
anthracène

(voir courbes 7 et 9)

Ceci semble prouver que les cinq constituants décrits ci-dessus forment la presque totalité de la fraction B, comme le montrent d'ailleurs les études de cette fraction effectuées par chromatographie en phase gazeuse.

IV - ETUDE DE LA FRACTION B PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette étude et celle décrite au paragraphe suivant, n'ont pu être menées à bien que grâce à la collaboration de Monsieur LANTOMME de la Société D.A.M. et de Monsieur AURENGE. Qu'ils veuillent bien trouver ici, avec nos remerciements, l'expression de notre amitié la plus vive.

Pour nous rendre compte de la complexité réelle de la fraction B et pour avoir une estimation quantitative de ses

principaux constituants, nous avons effectué la chromatographie en phase gazeuse de cette fraction.

Trois séries d'essais ont été effectuées, utilisant des phases stationnaires diverses, polaires ou non polaires. L'identification des pics a été obtenue en injectant dans la colonne, avec chaque fraction, une certaine quantité de coumarone, de phényl-2 coumarone, de biphényle, de phénanthrène, d'anthracène et de chacun des trois terphényles, de façon à renforcer les pics se trouvant dans le mélange initial (Fraction B) et correspondant à chaque individualité ajoutée. Nous avons également complété cette technique en comparant les indices de rétention de chaque pic du mélange (Fraction B), avec ceux donnés par chacun de ses constituants pris isolément.

L'appareillage utilisé était du type classique, à détection catharométrique par filament de tungstène et enregistreur MECI.

IV - a) Essais n°1 - Phase stationnaire: Elastomère Wilkens

Ces essais, effectués sur un appareil "Wilkens" "Aérograph" ont eu pour but d'apprécier la diversité des constituants de la fraction B. A cet effet, le système de détection a été utilisé à sa sensibilité maximum.

Les caractéristiques de l'appareillage étaient les suivantes:

Injection (par seringue) T = 300°C

Colonne: L = 2 m ; Ø = 4 mm
Température : 250°C

Gaz vecteur: hydrogène; débit: 80-100 cm3 par minute.

Le chromatogramme, représenté sur la courbe 12, permet de constater la présence de :

Coumarone : point d'inflexion A
Biphényle : pic B
Fluorène: pic D
Phényl-2 coumarone: pic F.

Anthracène + phénanthrène: pic G

Orthoterphényle : pic H
Métaterphényle : pic K
Paraterphényle : pic L

A l'aide de cette colonne, il a été impossible de séparer l'anthracène du phénanthrène. D'autre part, la confusion de la base des pics E, F et G interdit toute mesure quantitative.

IV - b) Essais n°2 : Phase stationnaire: Graisse aux silicones "Siss"

Ces essais effectués avec une sensibilité de détection volontairement limitée ont eu pour but l'approximation quantitative des principaux constituants de la fraction B (biphényle, fluorène, phényl-2 coumarone, phénanthrène-anthracène, orthoterphényle).

La détermination quantitative des différents constituants a été faite en assimilant chaque pic à un triangle dont on a mesuré l'aire, par planimétrie. La somme des surfaces de tous les pics est rapportée à 100; la proportion d'un constituant est obtenue en divisant la surface du pic par la surface totale, compte-tenu d'un certain coefficient. Ce coefficient, faisant intervenir la diffusion thermique pour une large part, est d'ailleurs très voisin de 1 (et a été pris comme tel) pour l'appareillage utilisé (phase stationnaire non polaire) et les composés analysés (de polarités assez voisines).

Les caractéristiques de l'appareil étaient :

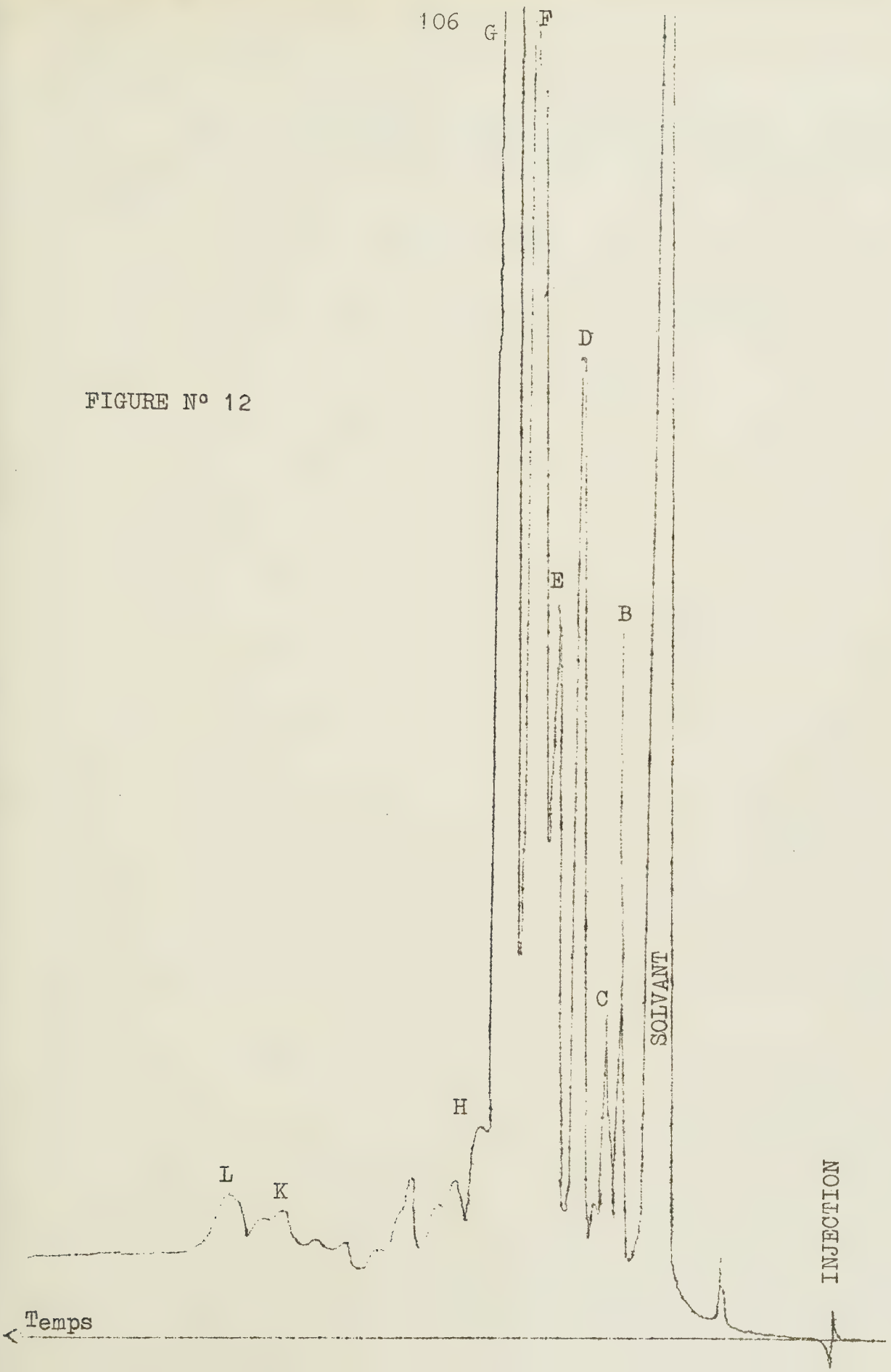
Injection(par seringue) : T = 400°C

Colonne: L = 4 mètres; Ø = 6 mm
Température : 300°C

Gaz vecteur: hydrogène; débit 60 cm3 par minute.

Phase stationnaire: graisse aux silicones Siss à 20 %, imprégnant un support constitué par de la Célite C-22 "Carlo-Erba".

FIGURE N° 12



Le chromatogramme obtenu est représenté sur la courbe 13. Les résultats des mesures étant représentés sur le tableau N° XI.

Tableau N° XI

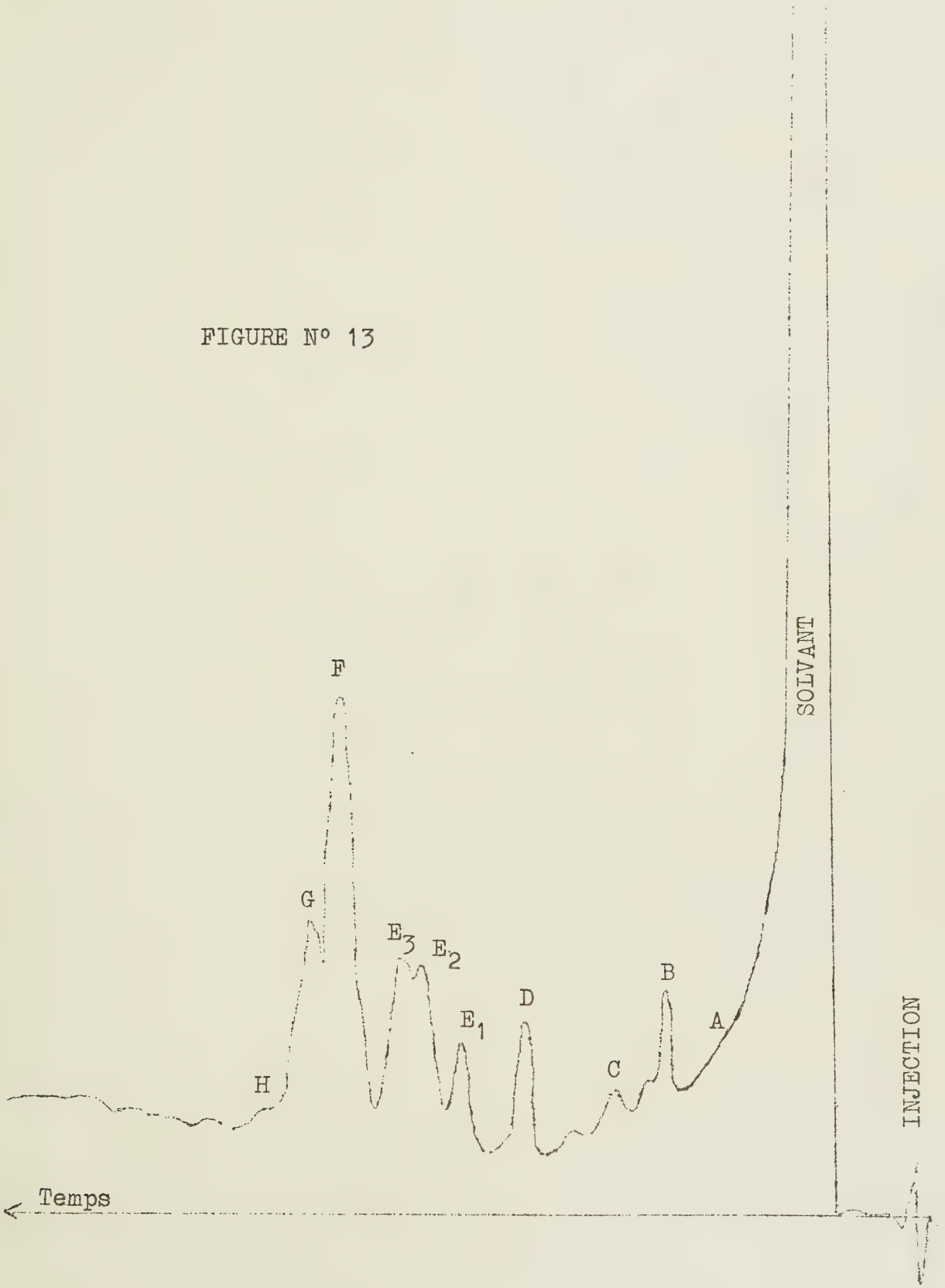
Pic	% de Constituant	Identité
A	traces	coumarone
B	4,3	biphényle
C	3,3	
D	8,4	fluorène
E_1	7,8	
E_2	9	
E_3	11,5	
F	39	phényl-2 coumarone
G	14,4	anthracène+phénanthrène
H	1,8	orthoterphényle

D'autre part, comme nous avons utilisé une phase stationnaire non polaire, les logarithmes des temps de rétention varient proportionnellement aux logarithmes des températures d'ébullition; deux composés ayant des points d'ébullition identiques(cas du phénanthrène et de l'anthracène) sortiront sous le même pic. Il n'est donc pas exclu, bien que très peu probable, que chaque pic représente plusieurs constituants.

IV - c) Essais n°3 - Phase stationnaire polaire

Dans le but de séparer d'une façon plus complète, les pics de la phényl-2 coumarone et du mélange phénanthrène-anthracène, et pour tenter de vérifier que chaque pic obtenu lors des essais précédents ne représente pas deux constituants de polarités différentes, nous avons effectué une série de chromatographies en utilisant cette fois une phase stationnaire très polaire: le néopentylglycol succinate. L'appareil-

FIGURE N° 13



lage utilisé était du type DAM et avait les caractéristiques suivantes :

Injection(par seringue) T = 350-380°C

Colonne: L = 2 m; Ø = 6 mm
Température: 215°

Gaz vecteur: hydrogène; débit: 70 cm3/minute.

Phase stationnaire: Néopentylglycol succinate sur chromosorb W

Le chromatogramme obtenu (courbe 14) est très voisin de celui que nous a donné notre deuxième série d'essais. Les pics présentent pour la plupart une symétrie parfaite, ce qui indique qu'ils ne représentent qu'un seul constituant. La séparation de la phényl-2 coumarone est également presque complète.

Seuls les pics E_1,E_2 et E_3 restent non identifiés. A cet effet, nous avons effectué, dans les mêmes conditions, l'analyse de l'ensemble des fractions 50 à 165 regroupées, provenant de la chromatographie secondaire sur alumine de la fraction B. Le chromatogramme obtenu à partir de ces produits montre un renforcement très sensible des pics E_1,E_2 et E_3. Cependant, la quantité de phényl-2 coumarone présente dans le mélange est encore très élevée et ne justifie pas la mise en oeuvre d'une nouvelle séparation sur alumine. Seul le piégeage répété des pics non identifiés, au moyen d'une installation de chromatographie en phase gazeuse préparative, permettrait peut-être d'en obtenir des quantités suffisantes pour qu'on puisse tenter l'identification par spectrométrie U.V. et I.R.

V - ANALYSE DE LA FRACTION C

L'analyse de cette fraction a été effectuée uniquement par chromatographie en phase gazeuse. L'identification des constituants principaux a été faite suivant la technique, indiquée précédemment, du renforcement des pics et par comparaison des indices de rétention. Ne disposant que d'une colonne

FIGURE N° 14

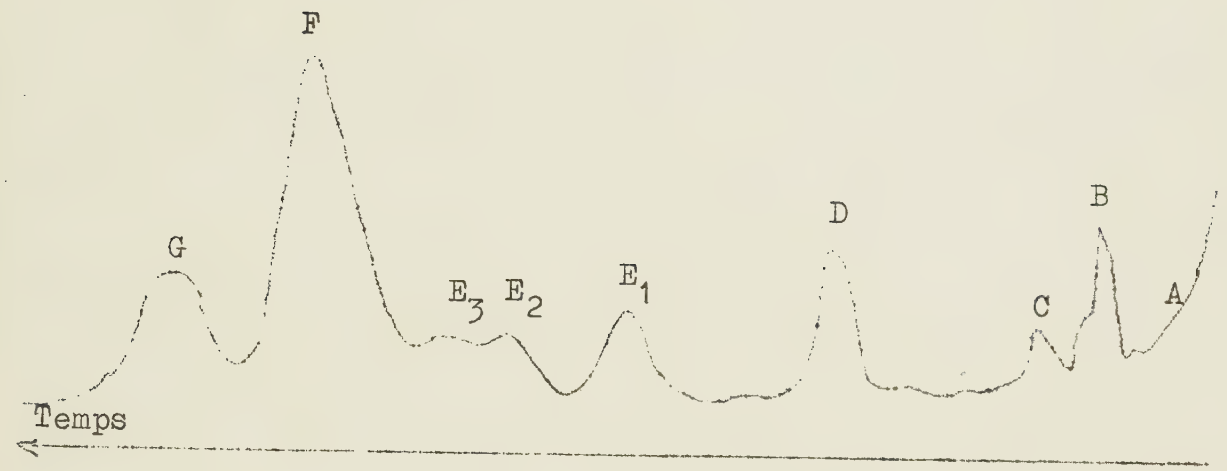
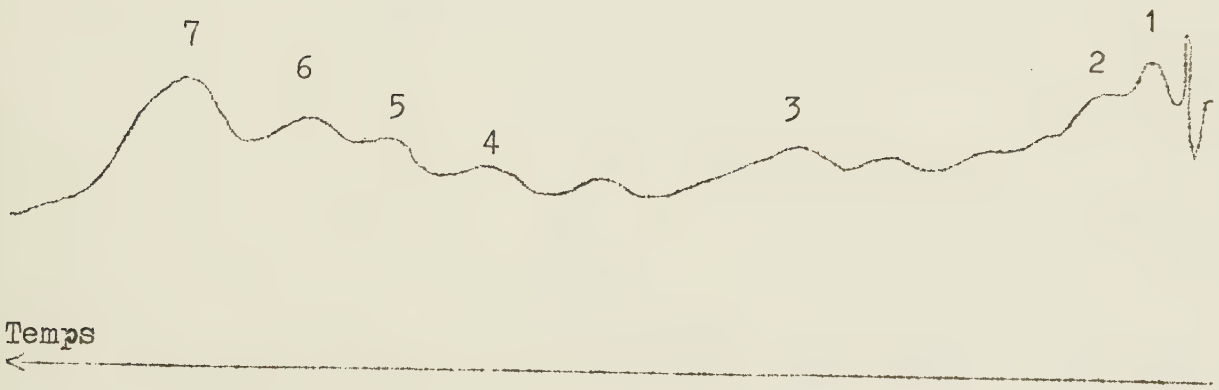


FIGURE N° 15



analytique et non d'un appareillage préparatif ou semi-préparatif, nous n'avons pu isoler à proprement parler les composés identifiés de façon à vérifier sans équivoque leur identité(par détermination des points de fusion, et des spectres U.V. et I.R.)

La colonne utilisée était du type employé lors de notre deuxième série d'essais portant sur la fraction B. Les conditions opératoires étaient également identiques. La détermination de l'aire des différents pics a permis de connaître les proportions approximatives de chacun des principaux constituants. Il faut remarquer que, si les chromatogrammes de la fraction B montraient la présence d'un nombre assez restreint de composés, donnant des pics relativement distincts, il n'en est plus de même pour le chromatogramme de la fraction C (courbe 15). Cette fraction est en effet composée d'un grand nombre de constituants(une quinzaine environ) de propriétés très voisines puisqu'ils ne donnent aucun pic isolé et de forme symétrique. En ne considérant que les plus important de ces pics, nous avons pu établir le tableau suivant:

Tableau n° XII

Pic	% de constituant	Identification
1	4,4	phénanthrène + anthracène
2	4	ortho-terphényle
3	12,2	
4	11,5	
5	7,9	méta-terphényle
6	9,7	para-terphényle
7	49,9	triphénylène à côté de nombreux autres constituants

D'après ces résultats, il est permis de penser que les principaux constituants de la fraction C sont les trois terphényles et le triphénylène, produits résultant uniquement de la condensation du benzène sur lui-même. Il semble donc que, pour les composés dont les points d'ébullition sous 1 mm Hg sont de 150 à 175°, la condensation du benzène et de la coumarone ne montre plus les directions préférentielles observées dans la fraction B.

Quelques essais de chromatographie en phase gazeuse ont été tentés sur la fraction D (résidu de la distillation de la fraction neutre du goudron de coumarone-benzène obtenu à 750°). Ces essais, effectués sur un appareil du type commercialisé par la D.A.M., n'ont pas abouti à l'obtention d'un chromatogramme correct. Il semble en effet que, malgré l'emploi d'une température d'injection élevée (380°), aucun des produits de cette fraction ne soit volatilisable dans les conditions opératoires permises par l'appareil.

CONCLUSION

L'analyse de la fraction neutre du goudron obtenu en pyrolysant à 750° un mélange équimoléculaire de benzène et de coumarone montre la présence dans ce goudron des constituants suivants:

Phényl-2 coumarone	:	17 %
Biphényle	:	15 %
Fluorène	:	4 %
Anthracène) Phénanthrène)	:	7 %
o-Terphényle	:	1 %
m-Terphényle	:	1 %
p-Terphényle	:	1 %
Triphénylène		

Les quantités relatives de ces composants se rapportent à la fraction neutre totale, et ont été calculées d'après les résultats donnés par la chromatographie en phase gazeuse.

Il faut remarquer que le phénanthrène qui devrait être,

selon KRAEMER et SPILKER, le principal produit de la réaction, ne vient que bien après le biphényle et la phényl-2 coumarone, à égalité vraisemblablement avec le fluorène et l'anthracène.

Les produits que nous avons identifiés représentent environ 50 % de la fraction neutre; le restant de cette fraction est constitué vraisemblablement des produits résultant de la condensation du benzène, ou de la coumarone, sur chacun des composés dont la liste est donnée ci-dessus. Les possibilités de formation d'isomères sont très élevées et l'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré en effet la présence de nombreux composés très voisins; il est donc douteux qu'une analyse plus poussée, si elle est possible, donne des résultats plus intéressants.

CHAPITRE III - HYPOTHESES SUR LES REACTIONS METTANT EN JEU BENZENE ET COUMARONE A 750°

L'analyse immédiate du goudron de coumarone-benzène obtenu à 750° nous a révélé quels étaient les principaux constituants phénoliques, homocycliques et hétérocycliques dont la formation peut être imputée à la pyrolyse simultanée du benzène et de la coumarone, ainsi que les proportions simples du benzène (biphényle, terphényle, triphényle) dont il est aisé d'interpréter la formation, les constituants de ce goudron, identifiés aux chapîtres précédents, nous amènent à considérer certaines hypothèses quant à la stabilité des réactifs qui leur ont donné naissance. Nous avons donc essayé d'envisager, à partir des conclusions tirées au début de ce travail, les réactions susceptibles de rendre compte de la constitution du pyrolysat de benzène-coumarone.

A priori, ces réactions peuvent être classées en deux groupes :

- substitutions homolytiques
- transpositions biradicalaires.

I - SUBSTITUTIONS HOMOLYTIQUES

Les résultats donnés par la pyrolyse du benzène pur, ainsi que la forte quantité de biphényle et de phényl-2 coumarone trouvée dans le pyrolysat du benzène-coumarone nous obligent à considérer que la majeure partie des réactions initiales se produisant au cours de l'opération envisagée sont des réactions de substitution homolytiques, c'est-à-dire faisant intervenir des radicaux libres.

Rappelons que les réactions de ce type peuvent obéir à trois mécanismes principaux:

- Dimérisation, ou combinaison de deux radicaux

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}R$$

-Dismutation, ce qui implique une hydrogénation et une déshydrogénation réciproque :

$$2\ R\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}R' \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R' + R\text{-}CH = CH\text{-}R'$$

- Transfert radicalaire, ou attaque d'une molécule par un radical:

$$R^{\bullet} + R'X \longrightarrow RX + R'^{\bullet}$$

Il faut attribuer à la température la formation des radicaux libres initiateurs dans le cas qui nous intéresse ici.

Ainsi la formation du biphényle s'explique facilement en admettant que le benzène est scindé en deux radicaux libres, n'ayant une durée de vie appréciable qu'à partir d'une certaine température: un radical phényle $C_6H_5^{\bullet}$ et un atome d'hydrogène.

La formation du biphényle résultera :

- soit de la dimérisation de deux radicaux phényles
- soit de l'attaque d'une molécule de benzène par un radical phényle :

$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5\text{-}C_6H_5 + H^{\bullet}$$

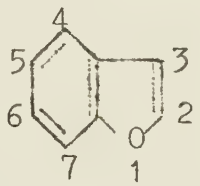
La formation des terphényles, si elle peut s'expliquer par la rencontre d'un radical phénylène $C_6H_4^{\bullet\bullet}$ et de deux radicaux phényles, résulte plus vraisemblablement de l'attaque d'une molécule de biphényle par un radical phényle.

$$C_6H_5\text{-}C_6H_5 + C_6H_5^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_5 + H^{\bullet}$$

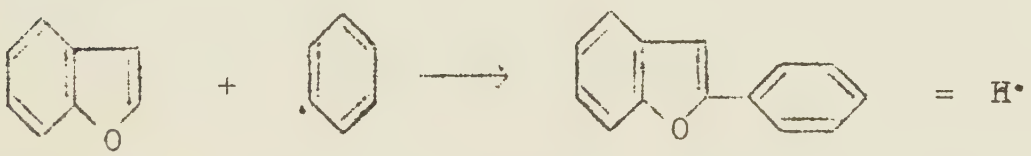
En ce qui concerne la phényl-2 coumarone, il n'est pas exclu qu'elle puisse résulter de l'existence d'un radical libre $C_8H_5O^{\bullet}$. Toutefois, l'absence de dicoumarones en des

proportions appréciables dans le pyrolysat permet de douter de l'existence de tels radicaux.

Récemment, BUU-HOI (79) a donné un diagramme moléculaire expérimental de la coumarone, et a proposé la classification suivante des sommets du noyau coumarone, par ordre de réactivité décroissante, vis-à-vis de substituants électrophiles: 2,3,5,7,4 et 6



Le fait que, dans le pyrolysat, nous n'ayions trouvé que la phényl-2 coumarone, ce qui correspond à une substitution sur la position la plus réactive de la coumarone, nous autorise à admettre, pour en expliquer la formation, le mécanisme suivant:



par lequel la phényl-2 coumarone résulte de l'attaque d'une molécule de coumarone sur la position 2 par un radical phényle; la position 3 étant beaucoup moins réactive, la phényl-2 coumarone ne peut se former qu'en des quantités beaucoup plus faibles, ce qui explique que nous ne l'ayions pas isolée dans le pyrolysat.

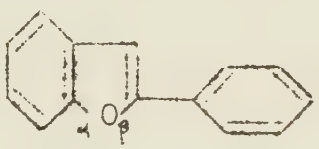
L'éventualité de réactions de dismutations est ici très faible; en effet, la coumarone et le benzène étant des composés aromatiques, donc de caractère insaturé, il faudrait admettre que ces deux réactifs soient partiellement ou totalement saturés par l'hydrogène provenant de réactions précédemment envisagées, pour pouvoir conclure à la probabilité de

tels mécanismes. Or, dans le pyrolysat étudié, nous n'avons trouvé aucun dérivé résultant de l'addition d'hydrogène sur une double liaison aromatique.

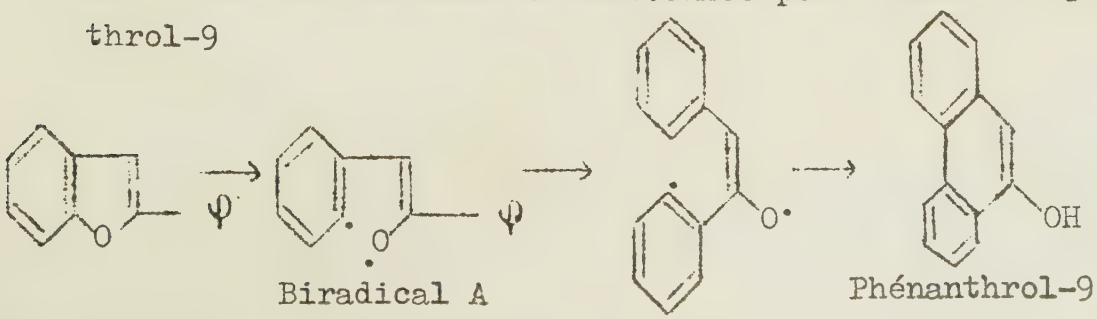
II - TRANSPOSITIONS BIRADICALAIRES : CAS DES PHENANTHROLS

Lors de l'étude des courbes de rendement de la pyrolyse en fonction de la température, nous avons constaté la grande influence qu'avait le benzène, c'est-à-dire les radicaux phényles, sur la stabilité des liaisons carbone-oxygène de la coumarone; en effet, les condensations thermiques sont beaucoup plus importantes, à toutes températures, pour le mélange de benzène et de coumarone, que pour la coumarone pure; ceci se traduit, en particulier, par une augmentation de la teneur en phénol.

Il est donc normal de penser que le cycle furannique de la phényl-2 coumarone est beaucoup moins stable que celui de la coumarone. Cette instabilité doit se trouver principalement au niveau des deux liaisons α et β du noyau furannique, de façon à rendre compte de l'apparition des phénols:



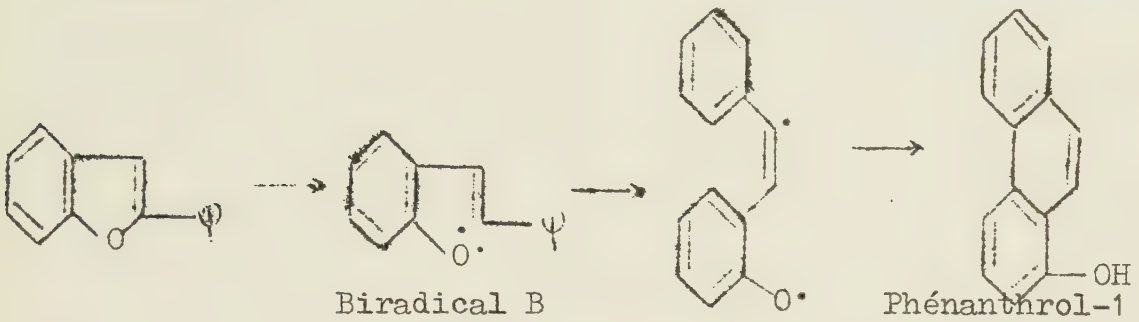
Ainsi, l'ouverture de la liaison α conduit à un biradical A qui, comme la plupart des biradicaux, n'a vraisemblablement qu'une vie très limitée. Ce biradical donc, se réarrangerait spontanément, avant d'avoir pu entrer en collision avec d'autres radicaux ou molécules pour donner le phénanthrol-9



Biradical A

Phénanthrol-9

La formation du phénanthrol-1 s'explique de la même façon par l'ouverture de la liaison β, conduisant ainsi à un biradical B :



Biradical B Phénanthrol-1

Outre la présence des deux phénanthrols dans le pyrolysat de benzène et de coumarone, nous avons pu avoir une vérification des deux hypothèses relatives à la filiation des deux phénanthrols. Nous avons soumis à un traitement thermique de 1 heure à 550°, 3 g de phényl-2 coumarone pure, obtenue par synthèse, en tube scellé, sous une pression d'azote de l'ordre du millimètre de mercure.

Après ce traitement, le contenu du tube a été repris au benzène et la solution benzénique extraite à la soude 20 % suivant la technique habituellement employée pour l'extraction des phénols.

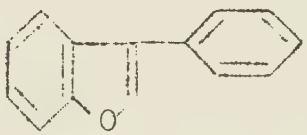
La fraction neutre de ce pyrolysat, après élimination du benzène, a permis de récupérer par entraînement à la vapeur d'eau environ 2,5 de phényl-2 coumarone non transformée, ainsi que 350 mg d'une huile neutre brunâtre, ayant une fluorescence bleue intense.

La solution alcaline à 20 % , après acidification et extraction à l'éther, nous a donné environ 50 mg de phénols. Le spectre U.V. de ces phénols présentait toutes les caractéristiques de ceux des phénanthrols-1 et -9. La chromatographie comparée des phénols obtenus dans cette opération, et des phénanthrols-1 et -9 synthétiques, effectuée à l'aide

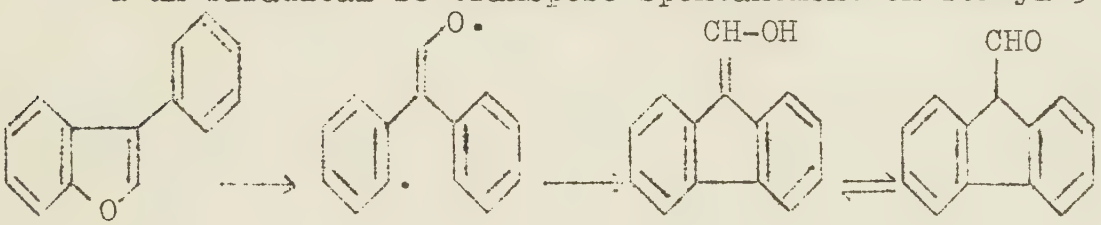
des solvants 1,2 et 3 décrits précédemment (III^{e} Partie, Chapitre I) a montré une identité parfaite des Rf de deux des phénols obtenus par pyrolyse, avec ceux des deux phénanthrols de synthèse. L'identité des réactions colorées habituelles permet de conclure également à la formation de phénanthrol-1 et -9 à partir de la phényl-2 coumarone.

Cas du Fluorène

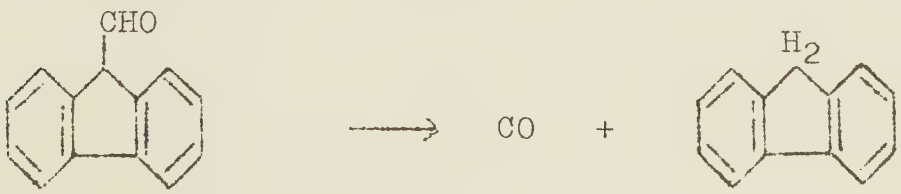
La formation du fluorène peut aussi s'expliquer par un mécanisme analogue faisant intervenir cette fois la phényl-3 coumarone:



L'ouverture de la liaison α correspondante, conduisant à un biradical se transpose spontanément en formyl-9 fluorène:



Or, à la température à laquelle nous opérons, la fonction aldéhyde n'est pas stable et le formylfluorène se décompose en donnant de l'oxyde de carbone et du fluorène

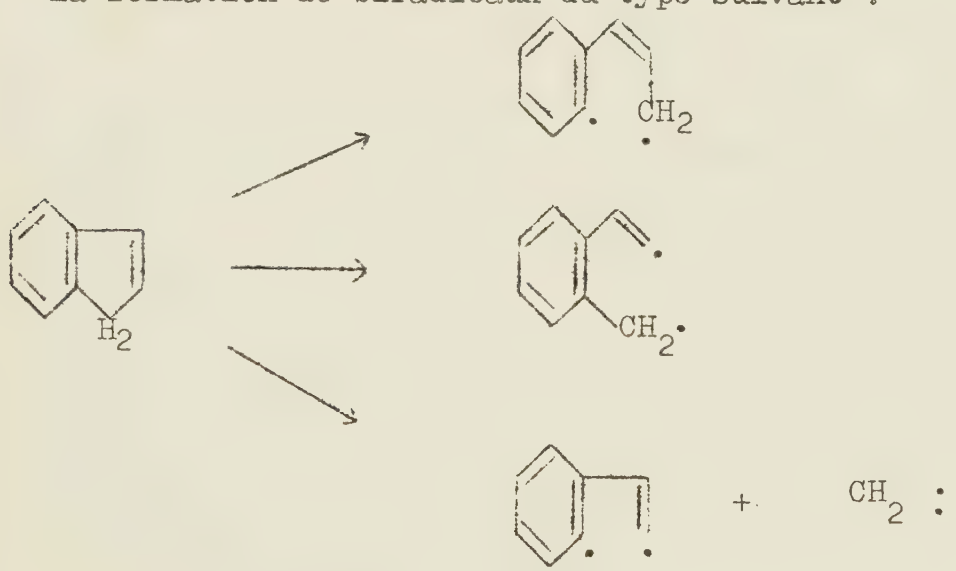


Cette décarbonylation des aldéhydes, observée par IPATIEFF (80) et conduisant à des hydrocarbures est en effet très fréquente.

Il faut cependant considérer ce qu'une telle interprétation peut avoir d'hypothétique, et émettre toutes réserves à son endroit. En effet, la formation de phényl-3 coumarone n'est nullement prouvée; de plus, la pyrolyse de nombreux composés conduit également au fluorène, sans que les auteurs de ces travaux (mentionnés au début de la IIe partie) puissent l'expliquer. Si ce mécanisme a lieu lors de la pyrolyse simultanée du benzène et de la coumarone, ce n'est certainement pas le seul.

III - CAS DU PHENANTHRENE ET DE L'ANTHRACENE

Pour expliquer la formation des composés identifiés dans le pyrolysat de l'indène, BADGER et KIMBER (60) admettent la formation de biradicaux du type suivant :

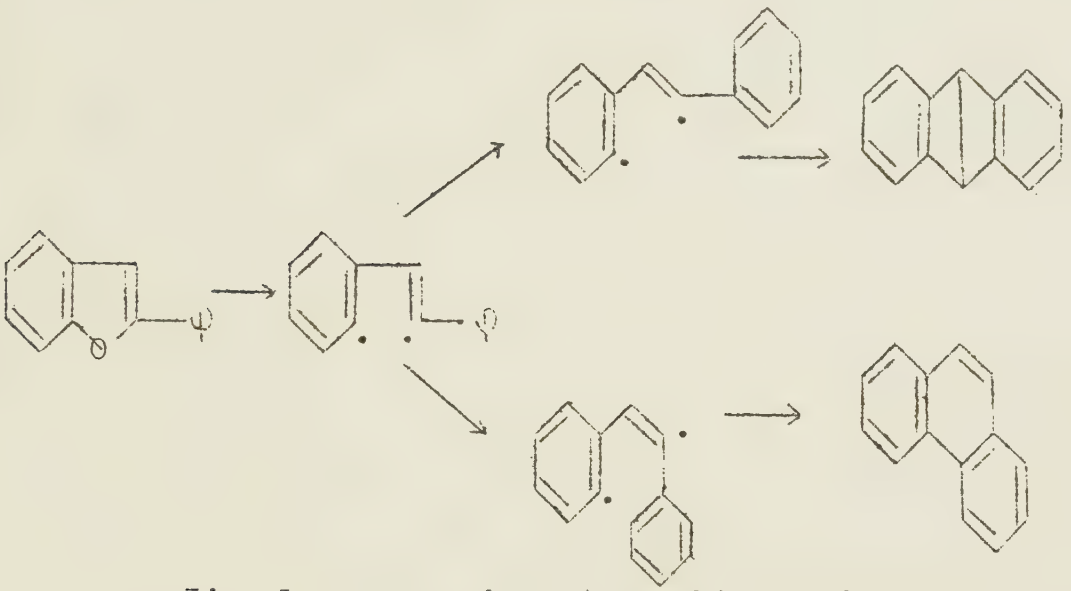


Les auteurs ont d'ailleurs pu calculer la probabilité de l'existence de tels biradicaux par la méthode des orbitales moléculaires.

Le calcul analogue pour la coumarone n'a pas encore été effectué, mais il est possible d'envisager à partir de la phényl-2 coumarone, la formation de biradicaux du même type. Ainsi, outre la formation de deux biradicaux A et B, résultat de l'ouverture, soit de la liaison α, soit de la liaison β,

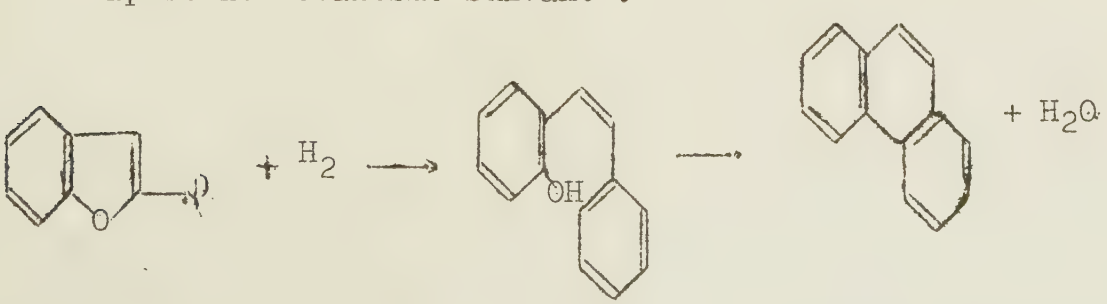
on pourrait avoir un biradical C provenant de l'ouverture simultanée de ces deux liaisons.

Ce biradical se transposerait immédiatement en donnant, soit de l'anthracène, soit du phénanthrène:



L'analyse, par chromatographie en phase gazeuse, sur néopentylglycol-succinate, à 220°, de la fraction neutre résultant de la pyrolyse à 550° durant 1 h de la phényl-2 coumarone, a effectivement montré de faibles traces de phénanthrène et d'anthracène. Toutefois, comme nous l'avons dit à propos du fluorène, de tels mécanismes ne sont qu'hypothétiques. L'anthracène et le phénanthrène, tout comme le fluorène, se forment en effet au cours de la pyrolyse de nombreux composés aromatiques; les mécanismes ci-dessus, s'ils sont exacts, ne sont vraisemblablement pas uniques.

Il faut cependant signaler que le phénanthrène ne peut résulter de la cyclo-déshydratation de l'orthohydroxystilbène d'après le mécanisme suivant :



En effet, la pyrolyse de 1 g d'orthohydroxystilbène à 300°, en tube scellé sous vide, si elle montre une instabilité très grande de ce phénol n'a donné aucune trace de phénanthrène, comme l'ont prouvé les analyses effectuées par chromatographie en phase gazeuse de la fraction neutre de ce pyrolysat. Rappelons d'autre part que lors de l'analyse des phénols obtenus par pyrolyse à différentes températures du mélange de coumarone et de benzène, nous avions conclu à l'absence d'orthohydroxystilbène (III^{e} Partie, Chapitre I).

IV - CONCLUSION

L'analyse immédiate du goudron de coumarone-benzène obtenu à 750°, ainsi que celle du pyrolysat de phényl-2 coumarone à 550° montrent clairement la filiation: benzène + coumarone ⟶ phényl-2 coumarone ⟶ phénanthrol-1 ou -9.

Il convient cependant d'être plus réservé en ce qui concerne le phénanthrène, l'anthracène et le fluorène. Ces hydrocarbures peuvent très bien résulter de mécanismes analogues, mais il est pratiquement certain que d'autres processus interviennent.

CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, nous avons pu mettre au point une méthode de dosage des phénols et des bases du brai de houille à partir d'une méthode appliquée jusqu'à présent sur les goudrons routiers, pour lesquels elle donnait d'excellents résultats. Cette méthode nous a permis de suivre l'évolution des phénols et des bases du brai au cours de leur vieillissement thermique. Nous avons pu montrer ainsi que les composés acides et basiques ne jouaient qu'un rôle assez effacé dans l'insolubilisation progressive du brai dans les solvants organiques sous l'action de la chaleur. Cette étude nous a permis de constater, d'autre part, que l'évolution des phénols avec la température est régie par deux mécanismes antagonistes, l'un provoquant la disparition de ces phénols, tandis que l'autre provoque leur régénération.

La réalisation d'un appareillage original permettant la pyrolyse de composés ayant des points d'ébullition élevés nous a permis, dans la deuxième partie, d'étudier la thermolyse du benzène, de la coumarone et d'un mélange équimoléculaire de ces deux composés, à des températures allant de 500 à 800°C. Nous avons pu constater que la pyrolyse de la coumarone entraînait l'apparition de phénols du même type que ceux qu'il est possible d'extraire du brai de houille. L'addition de benzène à la coumarone augmente la quantité de phénols produits par la pyrolyse dans de très notables proportions.

Les courbes donnant, en fonction de la température de pyrolyse, les rendements de coumarone consommée ainsi que les rendements en produits neutres et phénoliques formés au cours de l'opération, nous ont permis de retrouver certaines des caractéristiques observées lors du vieillissement thermique du brai, et d'en fournir une explication d'ensemble.

Ainsi, la régénération des phénols peut s'expliquer par l'ouverture d'hétérocycles oxygénés, en ce qui concerne les phénols P_1 de taille moléculaire assez réduite, tandis que les phénols P_2 et P_3, plus lourds, se forment aux dépends des phénols P_1 , par accroissement de la masse moléculaire. La disparition des fractions phénoliques provient également de condensations se produisant sous l'action de la chaleur et augmentant de façon générale la taille des composés qui en résultent; ces condensations peuvent intéresser directement les hydroxyles phénoliques, mais il est plus vraisemblable de considérer qu'elles atténuent la force de l'acidité phénolique en augmentant la grosseur des molécules.

Le goudron obtenu par pyrolyse du mélange équimoléculaire de coumarone et de benzène traduit donc d'une façon assez fidèle les propriétés du brai en ce qui concerne ses constituants hydrocarbonés et oxygénés.

L'analyse immédiate de ces goudrons, effectuée en employant diverses méthodes chromatographiques(partage, adsorption sur alumine, liquide-gaz) a permis d'en isoler les constituants principaux et de connaître leurs proportions relatives. Nous avons identifié: biphényle, terphényles,triphénylène, phényl-2 coumarone, phénanthrène, anthracène, fluorène, ainsi que deux phénols: les phénanthrols-1 et -9.

La pyrolyse de la phényl-2 coumarone à 550° nous a montré que ce composé était bien une étape intermédiaire dans la formation des phénanthrols-1 et -9 à partir du benzène et de la coumarone.

Dans la troisième partie, enfin, nous proposons une série de réactions radicalaires faisant intervenir des composés aromatiques, puis hétérocycliques ou phénoliques, susceptibles de se produire lors de la formation du goudron par

pyrolyse de coumarone et de benzène. Ce goudron présentant de nombreuses analogies avec le brai et les huiles de brai de houille, il est vraisemblable que les réactions que nous proposons soient du même type que certaines des réactions se produisant au sein du brai, ou lors de l'élaboration des goudrons de la houille.

COMPLEMENTS : SYNTHESE DE QUELQUES ECHANTILLONS DE REFERENCE

Pour vérifier l'identité des produits que nous avons extraits des goudrons de coumarone-benzène (comparaison des Rf, des spectres U.V. et I.R., point de fusion mélangée...), nous avons été amené à préparer, par voie synthétique, des composés dont nous pouvions prévoir la présence dans la fraction neutre ou phénolique de ces goudrons.

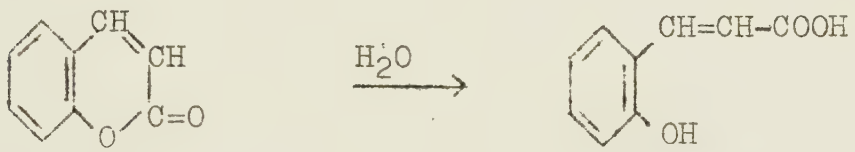
Les composés dont nous avons effectué la synthèse sont:

- Orthohydroxystyrène
- Orthohydroxystilbène
- Phénanthrol-1
- Phénanthrol-9
- Phényl-2 coumarone.

SYNTHESE DE L'HYDROXY-STYRENE

Pour la préparation de ce phénol, nous avons suivi la méthode de FITTIG et EBERT (81), reprise par CORSON, PAULIK et coll.(82). Ces auteurs obtiennent l'orthohydroxy-styrène par décarboxylation de l'acide coumarique, à 260° sous 15 mm Hg

L'acide coumarique est obtenu par hydrolyse de la coumarine en milieu alcalin:



TECHNIQUE OPERATOIRE

1) Obtention de l'acide coumarique

20 g de coumarine sont chauffés à reflux durant 2 heures dans une solution de sodium(7g) dans l'alcool(130 cm3). Après dilution à l'eau et distillation de l'alcool, on acidifie par HCl concentré. Le précipité fourni est filtré, lavé à l'eau et repris au bicarbonate de sodium saturé. La solution bicarbonatée est extraite à l'éther, ce qui élimine la coumarine non transformée. Par acidification, on obtient l'acide coumarique brut (F = 205-210°).

2) Décarboxylation de l'acide coumarique

L'acide coumarique brut est chauffé au bain métallique, à 260° sous 15 mm Hg. Il distille un liquide peu coloré (E_{15mm}= 105-115°). Lorsque la température de la distillation

dépasse 115°, on arrête l'opération. Le distillat recueilli dans 30 cm3 de soude à 25 % est acidifié par un courant de gaz carbonique à la température de 0-5°, puis extrait à l'éther. L'éther est ensuite évaporé et le résidu distillé.

L'orthohydroxystyrène a un point d'ébullition sous 15 mm Hg de 108-110°. Par refroidissement, il cristallise en fines aiguilles blanches, F = 22-3° (Litt.(52) = 28°).

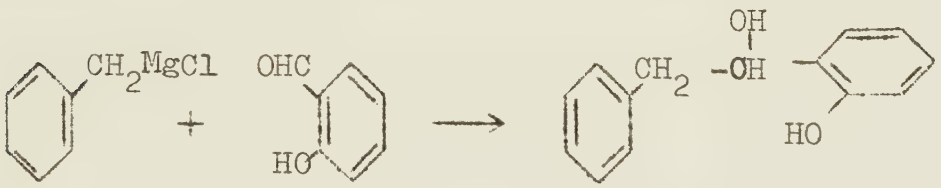
Rendement de l'opération: 20 %

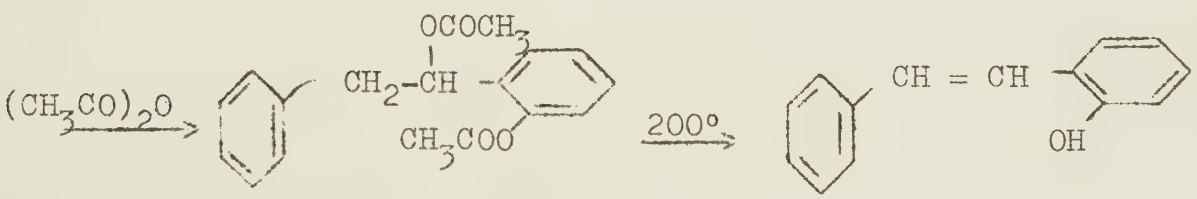
Le spectre d'absorption U.V. de l'orthohydroxystyrène présente:

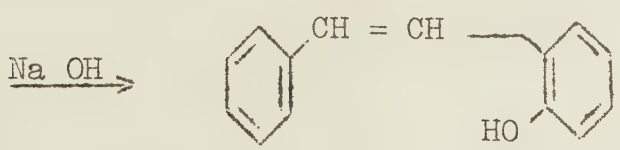
Deux maxima : 245 et 303 m μ
Deux minima : 232 et 272 m μ
Un point d'inflexion : 315 m μ

SYNTHESE DE L'ORTHOHYDROXYSTILBENE

L'orthohydroxystilbène a été préparé suivant la méthode décrite par KAUFFMANN (83), en déshydratant l'orthohydroxyphényl benzyl carbinol provenant de la condensation de l'aldéhyde salicylique sur le chlorure de benzylmagnésium.







TECHNIQUE OPERATOIRE

10 g d'aldéhyde salicylique sont ajoutés goutte à goutte au composé résultant de la combinaison de 30 g de chlorure de benzyle et de 7 g de magnésium en solution dans 100 cm3 d'éther anhydre. Le produit d'addition est traité à reflux durant 3 heures puis hydrolysé par 100 cm3 d'acide acétique en solution dans l'eau à 20 %. La solution éthérée du carbinol est lavée à l'ammoniaque, puis à l'eau. Par évaporation de l'éther, on obtient une huile jaune qui se prend bientôt en masse.

L'alcool secondaire, cristallisé par dissolution dans le benzène et addition progressive d'éther de pétrole, fond à 87,5°(aiguilles incolores). Le rendement de l'opération est pratiquement quantitatif.

Acétylation du carbinol

Le carbinol est traité deux heures à reflux par un excès d'anhydride acétique, en présence de quelques gouttes de pyridine. Le mélange réactionnel est ensuite repris à l'eau et on extrait l'acétate à l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient un produit directement utilisable pour l'opération suivante.

Déshydratation du carbinol

L'acétate est chauffé à 200° au bain métallique durant deux heures. L'acide acétique formé distille partiellement. Le résidu est repris par 50 cm3 de soude alcoolique à 10 % et porté quelques minutes à 100°. La solution refroidie est diluée et filtrée, puis acidifiée avec HCl concentré. Le précipité brun d'orthohydroxystilbène brut est filtré, lavé à l'eau, séché et cristallisé cinq fois dans le tétrachlorure de carbone.

L'orthohydroxystilbène est cristallisé en fines aiguilles blanches, F = 146°

Spectre U.V. (voir courbe 16)

Le rendement total de l'opération est de 10 %(Litt. (83) = 6,3 %.)

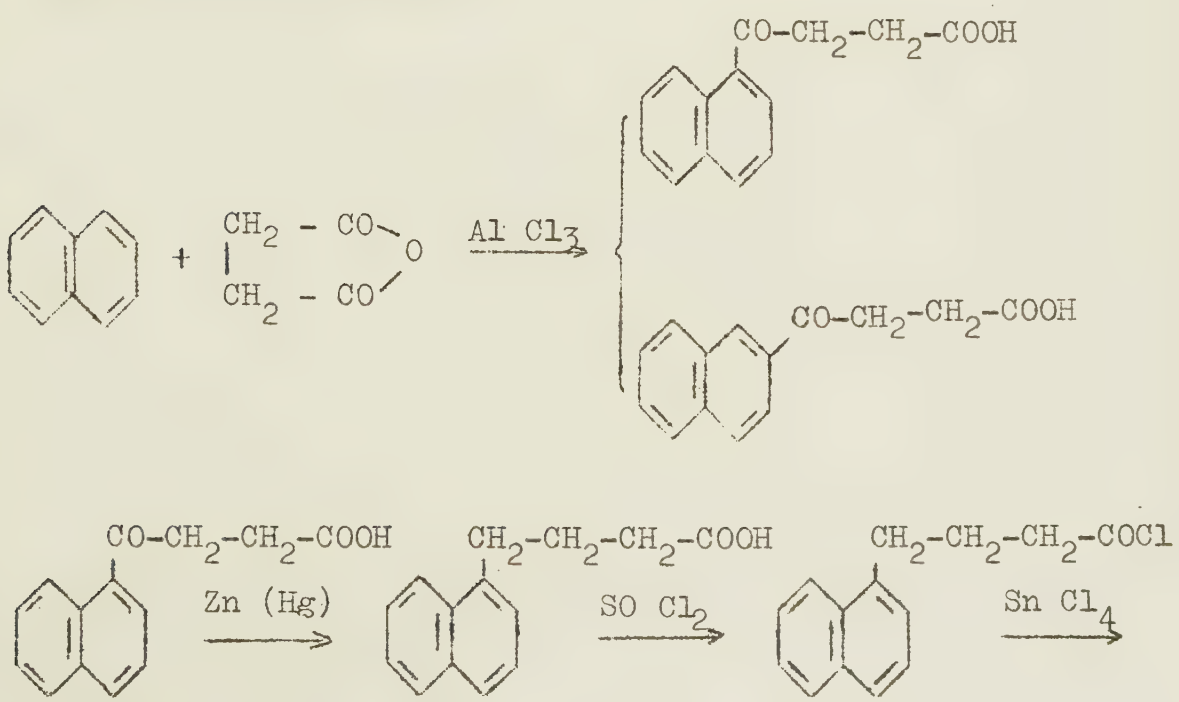
SYNTHESE DU PHENANTHROL-1

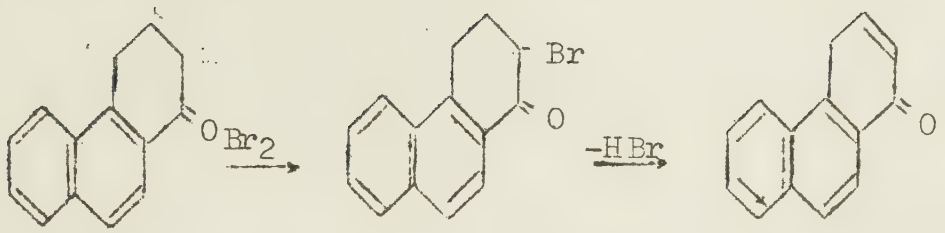
PRINCIPE

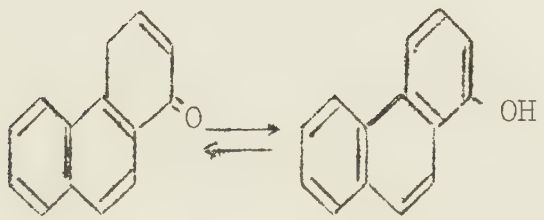
La synthèse du phénanthrol-1, décrite par MOSETTIG et BURCER (84), procède par débromhydratation du céto-9 tétrahydro-1,2,3,4 bromo-2 phénanthrène, ce qui conduit au céto-1 dihydro-1,4 phénanthrène, tautomère du phénanthrénol-1.

Le céto-1 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène est obtenu suivant la méthode de HAWORTH (85), BACHMANN et STRUVE (86). Ces auteurs condensent l'anhydride succinique sur le naphtalène, ce qui conduit aux acides α et β-naphtoyl propioniques. La réduction de l'acide α-naphtoylpropionique suivant la méthode de Clemmensen conduit à l'acide α naphtylbutyrique, dont le chlorure se cyclise, sous l'action du chlorure stannique, en céto-1 tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrène

EQUATIONS REACTIONNELLES







ACIDES NAPHTOYLPROPIONIQUES

Le mélange de ces deux acides est obtenu en condensant 40 g d'anhydride succinique sur 80 g de naphtalène, en présence de 110 g de chlorure d'aluminium dissous dans 300 cm3 de nitrobenzène. La réaction s'effectue d'elle-même, sous une agitation légère et est terminée au bout de 12 heures.

Pour séparer les produits de la réaction du nitrobenzène, nous avons essayé deux méthodes :

1) la masse réactionnelle après hydrolyse est lavée à l'eau, puis filtrée sur laine de verre; la solution nitrobenzénique, limpide, est alors distillée sous pression réduite. Les dernières traces de nitrobenzène sont entraînées par distillation azéotropique avec du benzène. Il reste ainsi un mélange des deux acides naphtoylpropioniques que l'on dissout dans une solution aqueuse de $Na_2 CO_3$ à 20 % puis traite au noir d'animal.

2) Le mélange réactionnel après hydrolyse est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau, ce qui élimine presque tout le nitrobenzène. Le mélange des acides α et β-naphtoylpropioniques est ensuite filtré, puis dissous dans une solution

aqueuse de Na_2CO_3 à 20 %. Les dernières traces de nitrobenzène sont alors éliminées en poursuivant l'entraînement à la vapeur.

La solution alcaline des deux acides est alors purifiée au noir d'animal.

Cette dernière méthode nous a donné, de loin, les meilleurs résultats. Le rendement en acides α et β-naphtoylpropioniques était environ 90 %.

La séparation des deux isomères résultant de la condensation peut se faire à deux stades différents :

- au stade des tétanthrénones (tétrahydro-1,2,3,4 phénanthrénone), suivant la méthode de SCHROETER (87) qui a réussi à séparer les deux semi-carbazones isomères par cristallisation fractionnée;

- au stade des acides naphtoyl propioniques (méthode proposée par HAWORTH (85) par cristallisation fractionnée dans l'acide acétique.

Après divers essais de cristallisation des semicarbazones des tétanthrénones, nous sommes revenu à la méthode de HAWORTH :

Le mélange des deux acides est dissous dans l'acide acétique glacial. On obtient, par refroidissement, des cristaux blancs, F = 169-170° d'acide β-naphtoylpropionique, que l'on recristallise deux fois dans le méthanol.

La liqueur-mère acétique limpide est diluée avec trois fois son volume d'eau bouillante. On fait ensuite bouillir pendant 15 minutes en présence de noir animal, filtre à chaud et laisse cristalliser l'acide α-naphtoylpropionique(cristaux blancs, F = 109-110°). Deux cristallisations dans le méthanol conduisent au produit pur : F = 125°.

Au total :

Acide α-naphtoylpropionique: F = 125° ; Rdt = 33-35 %

Acide β-naphtoylpropionique:F = 174° ; Rdt = 23-34 %

ACIDE α-NAPHTYLBUTYRIQUE

La réduction de l'acide α-naphtoylpropionique en acide α-naphtylbutyrique est effectuée, selon la méthode de Clemmensen, par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique.

55 g d'acide α-naphtoylpropionique sont dissous dans 100 cm3 de toluène et 5 cm3 d'acide acétique. Cette solution est versée dans un ballon contenant 100 g de grenaille de zinc (amalgamé par traitement au chlorure mercurique), 75 cm3 d'eau et 100 cm3 d'acide chlorhydrique concentré.

Les produits organiques sont, pour la plupart, en solution dans le toluène. Une très faible partie passe dans la couche aqueuse, dont le pouvoir solvant est accru par l'acide acétique, et se trouve soumise à la réduction qui a lieu ainsi d'une façon ménagée.

Ce mélange est traité à reflux pendant 24 heures. La couche toluénique est alors décantée, et le toluène éliminé sous vide.

Le résidu huileux est distillé sous 0,7 mm Hg et donne l'acide α-naphtylbutyrique: $E_{0,7mm}$ = 190-192°, avec un rendement de 79 %.

CETO-1-TETRAHYDRO-1,2,3,4 PHENANTHRENE

Sous l'action du chlorure de thionyle, on obtient le chlorure de l'acide α-naphtylbutyrique que l'on traite, sans purification préalable, par le chlorure stannique en solution dans le benzène anhydre. Le mélange, après 1 heure à -10°, est hydrolysé par un mélange glace-acide chlorhydrique et décanté. La solution benzénique est évaporée à sec. Le résidu donne par distillation sous 0,8 mm Hg la tétanthrénone-1, F = 96-7°, avec un rendement de 58 %.

α-BROMOTETANTHRENONE-1

Pour cette opération, nous avons effectué deux séries d'essais, en utilisant le brome sous différentes formes, et dans diverses conditions.

Ces essais ont porté chacun sur 1 g de tétanthrénone.

1) Emploi d'une solution de brome

Nous avons utilisé une solution à 10 % de brome dans le tétrachlorure de carbone. Les produits résultant de la bromuration se présentent alors sous forme d'une huile que nous n'avons pu cristalliser.

2) Emploi du perbromure de pyridinium

Le perbromure de pyridinium, de formule $C_5H_5N^+NBr_3^-$ a été préparé selon FIESER (88), par action du brome sur une solution bromhydrique de pyridine. C'est un produit solide, cristallisé en aiguilles rouges, très lourd (M = 320).

Nous avons effectué la bromuration:

- dans l'éther anhydre
- dans l'acide acétique à froid
- dans l'acide acétique à chaud.

En utilisant l'acide acétique à froid comme solvant, on récupère intégralement la cétone non bromée.

L'éther anhydre conduit à l'α-bromotétanthrénone, F=78° avec un rendement de 64 %.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide acétique à 70-80°.

A 1 g de tétanthrénone, en solution dans 10 cm3 d'acide acétique, on ajoute 1,65 g de perbromure de pyridinium, en solution dans 25 cm3 d'acide acétique bouillant. On chauffe ensuite le mélange à 70-80°, durant 45 minutes, en agitant. Après refroidissement, on ajoute 5 cm3 d'eau contenant quelques gouttes de bisulfite de sodium, et dilue avec 200 cm3 d'eau; il précipite une huile brune qui cristallise spontanément au bout de quelques heures, donnant 1,3 g de bromotétanthrénone, F = 78° (Rdt = 96 %). Deux cristallisations dans le mélange acétone-méthanol donnent des cristaux légèrement colorés en jaune, F = 87-8°, avec un rendement de 76 %.

OBTENTION DU PHENANTHROL-1

Au lieu de la méthode prescrite par MOSETTIG et BURGER (84) qui débromhydratent la bromotétanthrénone par la diméthyl-aniline, nous avons utilisé une méthode décrite par BUTENANDT et coll.(89) qui débromhydratent certaines cétones α-bromées de la série des cholestanones par la collidine (ou triméthyl-2,4,6 pyridine).

450 mg de bromotétanthrénone son traités à reflux pendant 2 heures par 20 cm3 de collidine. Après refroidissement, on ajoute 150 cm3 d'acide chlorhydrique à 25 %, laisse reposer 2 heures et extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à la soude 10 %, de façon à entraîner le composé phénolique. Cet extrait alcalin, après acidification est de nouveau extrait à l'éther.

Par évaporation à sec de l'éther, on obtient des aiguilles rouges, F = 152-3° de phénanthrol-1 brut (Rdt = 28 %). Ce produit brut est purifié par filtration sur alumine, suivie de plusieurs cristallisations dans l'alcool éthylique dilué.

Le phénanthrol-1 est cristallisé en longues aiguilles de couleur, rose-saumon, F = 156-7° (Litt. (84) F = 153°).

Spectre UV - voir courbe 17.

SYNTHESE DU PHENANTHROL-9

Le phénanthrol-9 peut s'obtenir :
- soit à partir de la phénanthrène-quinone
- soit à partir du phénanthrène directement

La phénanthrène-quinone s'obtient très facilement par oxydation sulfochromique du phénanthrène, suivant la méthode décrite dans "Organic Syntheses".

FIGURE N° 17

Phénanthrol-1
Spectre U.V.
(Alcool)

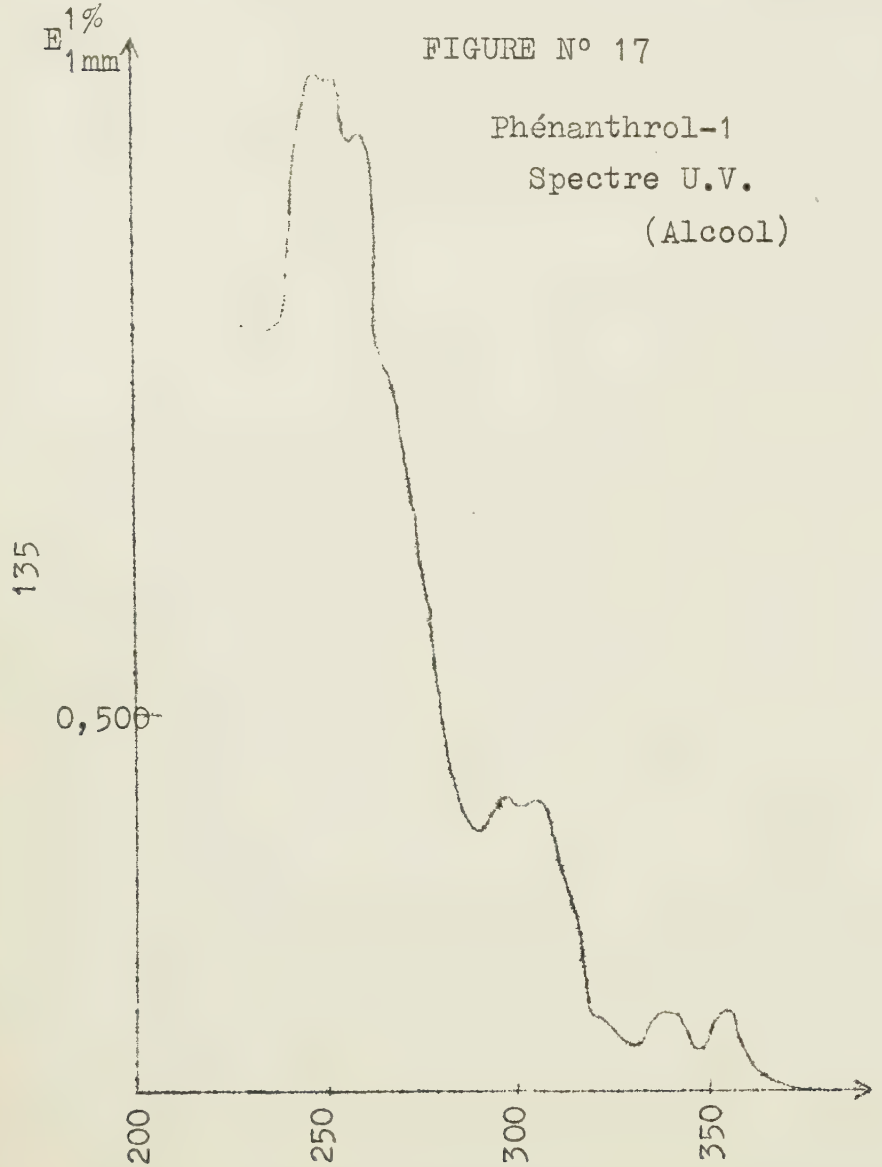
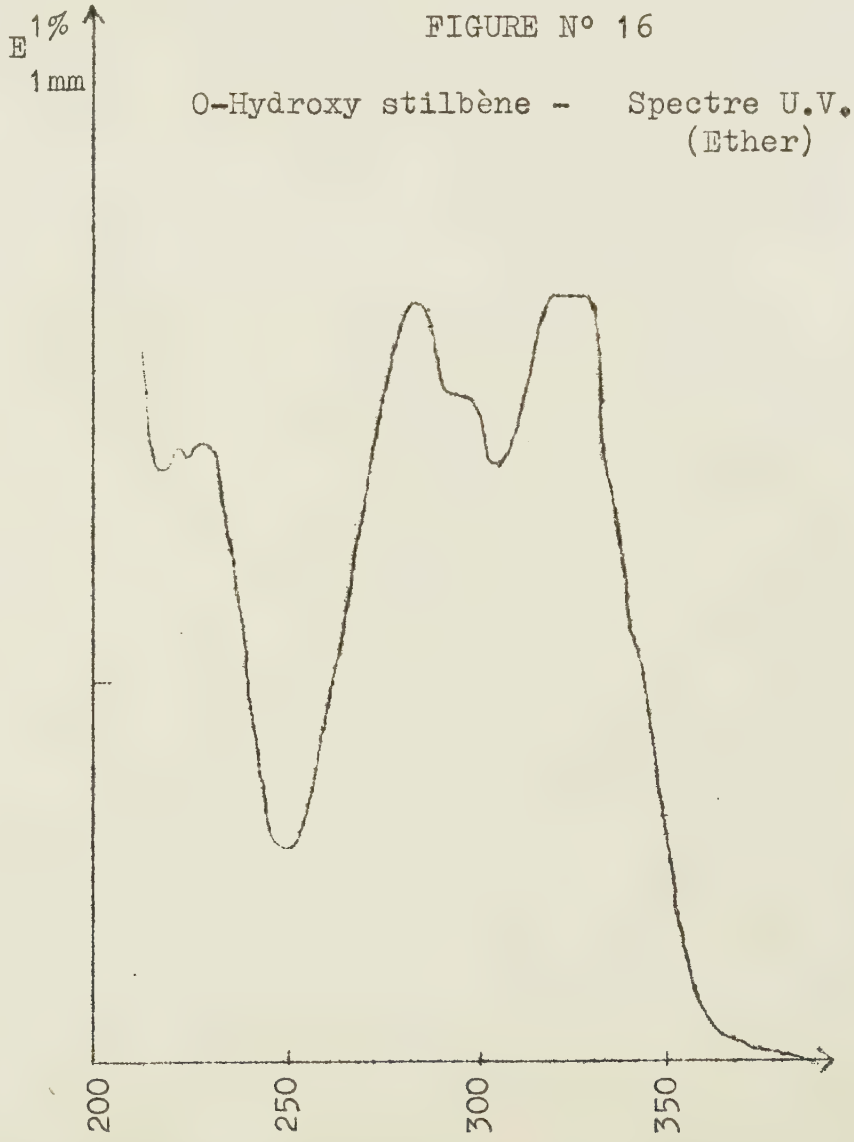


FIGURE N° 16

O-Hydroxy stilbène - Spectre U.V.
(Ether)



REDUCTION DE LA PHENANTHRENE-QUINONE

Cette réduction a été tentée suivant la méthode de Wolf-Kishner par formation de l'hydrazone que l'on décompose ensuite par la potasse dans le diéthylèneglycol à 180°.

Par cette méthode, nous avons obtenu des produits qui, s'ils présentent un caractère phénolique certain, ne possèdent pas de point de fusion déterminé (fusion et transformation se produisant de 120 à 250°). Cette méthode a donc été abandonnée au profit de celle décrite par FIESER(90) partant directement du phénanthrène.

SYNTHESE DE FIESER

En effectuant l'addition de brome sur le phénanthrène, à froid et dans le méthanol, FIESER a observé que l'on obtenait un mélange de dibromo-9,10 dihydro-9,10 phénanthrène et de bromo-9 méthoxy-10 dihydro-9,10 phénanthrène. Ce mélange, traité par la potasse en présence d'acétate de potassium, conduit au phénanthrène et au méthoxy-9 phénanthrène. Par action, ensuite, de l'acide bromhydrique, on obtient un mélange de phénanthrène et de phénanthrol-9.

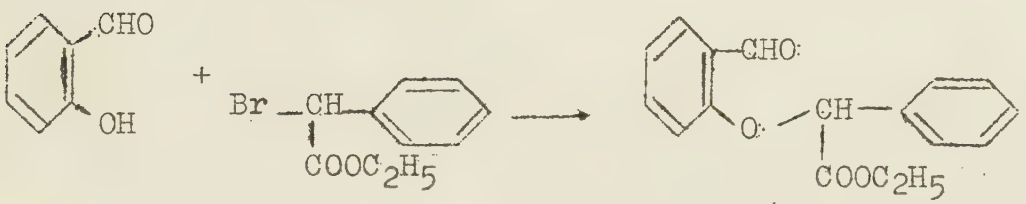
Les produits résultant de cette opération en solution dans l'éther, sont extraits par la soude 10 %, ce qui permet de récupérer le phénanthrol-9 par acidification et extraction à l'éther. On obtient ainsi des aiguilles rouge-pâle, F = 146° (Rdt = 10 %, compte tenu du phénanthrène récupéré).

Nous espérions pouvoir purifier le phénanthrol-9 par filtration sur alumine et cristallisations répétées. Cependant, le phénanthrol-9 semble être très sensible à l'oxydation; le passage sur alumine nous a donné une huile brune contenant vraisemblablement des composés d'oxydation du type quinhydrone. Nous avons toutefois obtenu un produit convenable pour nos essais de chromatographie, en acidifiant la solution sodique du phénanthrol-9 et en laissant reposer la suspension formée durant 48 heures. On observe alors la for-

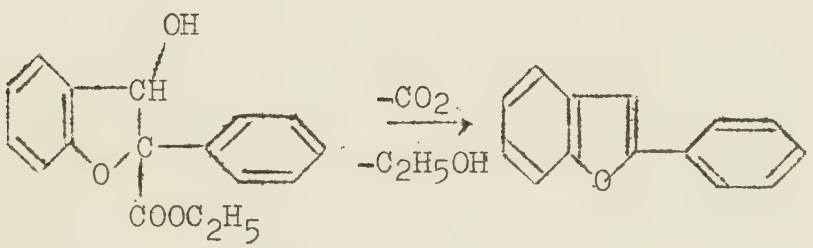
mation de longues aiguilles rosées fondant à 148-149° (Litt. (90) F = 153°).

SYNTHESE DE LA PHENYL-2 COUMARONE

D'après KAWAI, NAKUMARA et SUGIYAMA (91), la phényl-2 coumarone s'obtient en condensant l'aldéhyde salicylique sur le phénylbromacétate d'éthyle:



Non Isolable



PHENYLBROMACETATE D'ETHYLE

Nous avons préparé tout d'abord le chlorure de l'acide phénylacétique par action du trichlorure de phosphore sur l'acide phénylacétique. Ce chlorure a été bromé ensuite par le brome à 80 %, puis estérifié par l'alcool éthylique. Rendement total = 71 %

Le phénylbromacétate d'éthyle est un liquide incolore, sirupeux : E_{28mm} = 164° (Litt.(91) $E_{30\ mm}$= 167-8°); E_{19mm}= 155°.

CONDENSATION AVEC L'ALDEHYDE SALICYLIQUE

La condensation entre l'aldéhyde salicylique et le phénylbromacétate d'éthyle a été effectuée à reflux dans la méthyléthylcétone, en présence de carbonate de potassium.

Après séparation des produits de la réaction(lavage à la soude pour éliminer l'aldéhyde en excès, distillation de la méthyléthylcétone), on obtient une huile légèrement colorée en jaune, que nous n'avons pu cristalliser (Rdt = 85-90 %).

Le produit brut ainsi obtenu (phényl-2 carbéthoxy-2 coumaranol-3) a été saponifié à reflux par la soude aqueuse. Après acidification, nous avons obtenu une huile jaune cristallisant en fins cristaux blancs au bout de 48 heures, F = 95-110° ; Rdt = 82 %.

La décarboxylation du phényl-2 carboxy-2 coumaranol-3 est effectuée à 200° dans la quinoléine; cette opération provoque en même temps la déshydratation. Après élimination de produits basiques(quinoléine) et acide (acide phényl-2 coumarone carboxylique non transformé), la masse des produits de la réaction est entraînée à la vapeur d'eau.

On obtient ainsi la phényl-2 coumarone, F = 120-2°, avec un rendement de 50 %. Après recristallisation dans l'alcool à 95°, la phényl-2 coumarone se présente sous forme de lamelles blanches fondant à 121-2°(Bloc Maquenne).

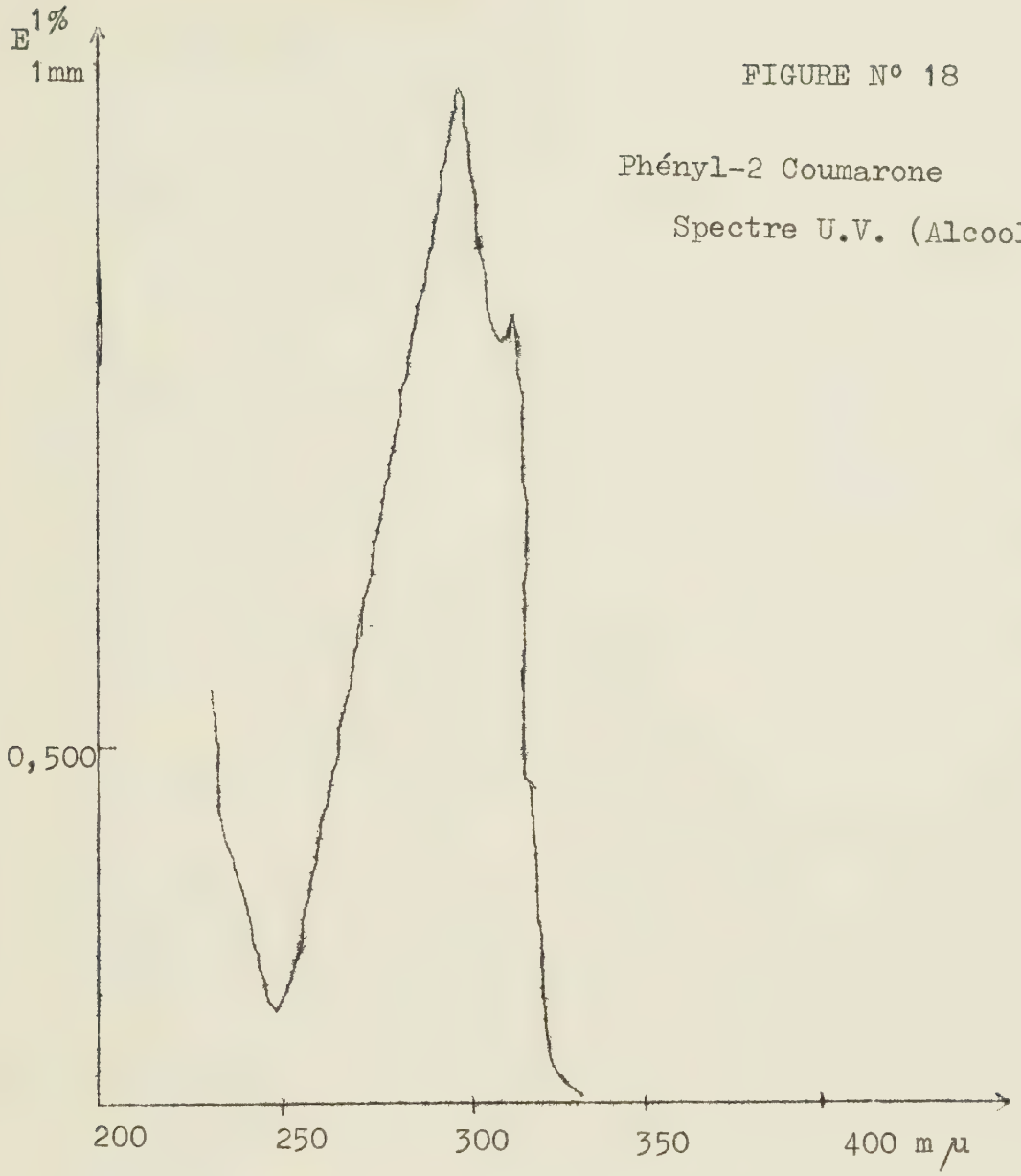
Spectre UV : voir courbe 18

Spectre IR : " " 19

FIGURE N° 18

Phényl-2 Coumarone

Spectre U.V. (Alcool)



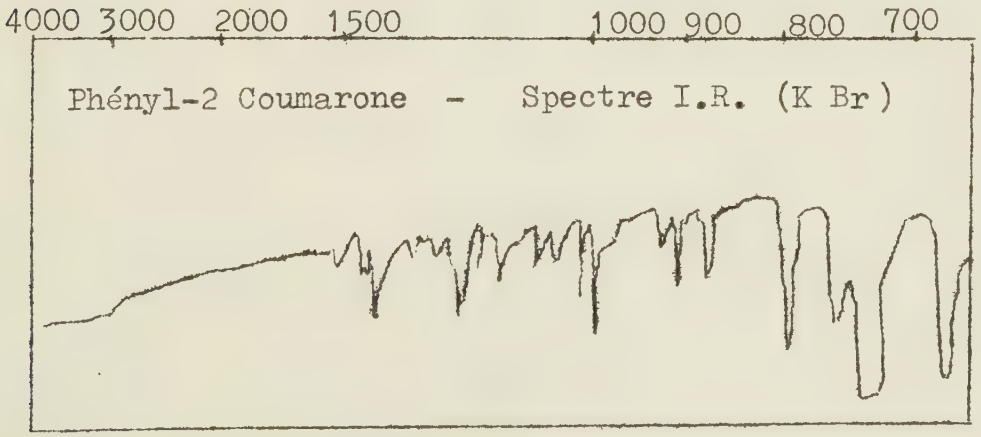


FIGURE n°19

BIBLIOGRAPHIE

1 - F. HUGUES ,Chimie et Industrie, 66, 62-6,(1951)
2 - S.U. GREEN et S.M. MUKHERJI, J.Soc.Chem.Ind.,67, 438-41,(1948)
68, 16-19 ,(1949)
et S.G. WARD , J.Soc.Chem.Ind.,67, 422-3 ,(1948)
et B. THAKUR " " 67, 623-6 ,(1948)
67, 436-7 ,(1948)
69, 238-4 ,(1950)
3 - M. VAHRNAN Fuel, 30, 288-90,(1951).
4 - L.J. WOOD et G. PHILIPS, J.Appl.Chem., 5, 326-38, (1955)
5 - J.L. DELOMIER, Thèse, Clermont-Ferrand, 12 Mars 1960
6 - G. MOUTAUD, Thèse, Paris, 9 Mai 1961
7 - J. LORE , Les Brais de Houille, Etude Bibliographique -Communication privée à la Compagnie Péchiney, Février 1959, reprise par (5),(24),(92).
8 - H.B. ROCHE et H. NEDELMANN, Gluckauf, 69, 233-40; 257-67,(1933)
9 - W. DEMANN , Tech.Mill.Krupp. Forschungsber, 3, 26-33, (1940)
Brennstoff Chemie, 14, 121, (1933)
10 - B.G. SIMECK, J. LUDMILLA et U. HELM,
Sbornik, Masarykovy, Akad.Prace: 11, 102-118, (1937)
Mitt.Kohlenforschungsinstitut,Prage, 3, 62-83,(1937)
11 - K. KRENKLER,Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, 1, 234, (1950)
12 - K. KRENKLER et E. JANTZEN, Bitumen, Teere,Asphalte, Peche,
2, 59,63; 85-8; 105-10, (1951)
13 - H.G. FRANCK Brennstoff-Chemie, 36, 12-20,(1955)
14 - G.T. MORGAN et J.G. MITCHELL, Highways and Bridges,19 Juin 1935
15 - E.J. DICKINSON, J.Soc.Chem.Ind., 64, 121, (1945)
16 - H. AKAMATSU et H. TAKAHASHI,Tanso (carbon), 2, 95-7, (1952)
17 - H. MALLISON,Bitumen, Teere, Asphalte, Peche,1, 313-17,(1950)
Teere u.Bitumen, 42, 63, (1944)
18 - E.J. GREENHOW et J.W. SMITH,Guel, 37, 354-8, (1958)
19 - R.P. BADENHORST et G.W. PEROLD, J.Appl.Chem., 3, 1, (1953)
20 - H. WIELAND et W. MULLER, Ann., 564, 199-207, (1949)
21 - R. PARIS et P. BONNY, Bull.Soc.Chim.France, 22, 319, (1955)
22 - M. THEVENON, Thèse à soutenir - Lyon
23 - J.C. PARIAUD et A. DUFOUR,Bull.Soc.Chim.France, 24, 871, (1957)
24 - S. DELESSARD, Thèse Clermont-Ferrand, 29 Juin (1959)
25 - H.H. SCHAFER, Freiberger-Forsch.,A-51, 35-66, (1956)
26 - F. HUGUES et Mlle FLAVION,Goudron pour route, 8 , 19-26, (1958)
27 - G. HUGEL, Goudron pour route, 7 , 26-29, (1958)
Brennstoff Chemie, 39 , 213-17, (1958)
28 - M. SY et G. LEJEUNE, Chimie et Industrie, 78,619-28, (1957)
29 - THE COAL TAR DATA BOOK, Edité par "The Coal Tor Research Association", Oxford-Road, Gomersal- Nr Leeds - England
30 - R.A. EVANS, W.H. PARR et W.C. EVANS, Nature, 164, 674, (1949)
31 - R.F. RILEY, J.amer.chem.Soc., 72, 5782, (1950)
32 - S. HUDECEK, Chem.Listy, 49, 60, (1955)
33 - D. SCHLEEDE, Brennstoff Chemie, 36, 78, (1955)
34 - H. WILLE, Brennstoff Chemie, 23, 271,(1942)

35 - W. MATHES, Brennstoff Chemie, Nr 516, 69-74,(1951)
Die Chemie, 58, 65, (1945)
36 - A. PARANT, Chimie et Industrie,63,N°3bis,434-8,(1950)
37 - F. HUGUES et Mme LERPINIERE,Goudron pour routes, 17, 11, (1960)
38 - E.J. GREENHOW et J.M. SMITH, Austra.J.Appl.Sci., 11,169, (1960)
Fuel, 39, 5-9, (1960)
39 - F. HUGUES, Goudron pour routes, 3, 13, (1957)
40 - J.J. MADISON et R.M. ROBERTS,Ind.engng Chem.,Février 1958,p-237-50
41 - G. KRAEMER et H. WEISSGERBER, Ber., 34, 1662, (1901)
42 - E. BRINER, W. PLUSS et H. PAILLARD, Helv.Chim.Acta,7,1049, (1924)
43 - J. CHOPIN et M. CHADENSON, C.R.Acad.Sci., 244, 2727, (1957)
44 - H.A. SACK, Thèse Paris, Juin 1950
45 - D. BERTHELOT, C.R.Acad.Sci.,62, 965, (1865)
63, 479, (1866)
Annales de Chimie et de Physique, 9,445, (1866)
12,52,2185,(1867)
16,143,172,(1869)
46 - C. GRAEBE, Ann.; 174, 194, (1874)
Ber., 7 , 48, (1874)
47 - W. LOEB, Z.Elektrochem., 7,903,(1901);8,777,(1902)
Ber., 34, 917, 1901
48 - G. SCHULTZ, Ann., 174, 201-5; 230 (1874)
Ann., 203, 124-134, (1880)
49 - H. MEYER et A. HOFFMANN, Monatsh.Chem.,37, 681, (1916)
38, 141, 343, (1917)
50 - G. SCHROETER, Ber., 57, 1990, (1924)
51 - K.F. LANG, H. BUFFLEB et J. KALOWY, Ber., 90, 2888-94, (1957)
52 - K.F. LANG et H. BUFFLEB, Ber., 90, 2894-8, (1957)
53 - " " " , Ber., 91, 2866-71,(1958)
54 - " " " et J. KALOWY, Ber., 93, 203-309, (1960)
55 - G.M. BADGER, R. BUTTERY , R.W. KIMBER, G.E. LEWIS,
A.G. MORITZ et I.M. NAPIER,J.chem.Soc. (1958), 2449-52
56 - G.M. BADGER et R.W.L. KIMBER, J.chem.Soc.,1958, 2453-54
57 - G.M. BADGER et R.W.L. KIMBER, J.chem.Soc.,1958, 2455-58
58 - G.M. BADGER et R.G. BUTTERY , J.chem.Soc.,1958, 2458-63
59 - G.M. BADGER et T.M. SPOTSWOOD,J.chem.Soc. 1959, 1635
60 - G.M. BADGER et R.W.L. KIMBER, J.chem.Soc. 1960, 2746
61 - W. LIJINSKI et C.R. RAHA, J.org.Chem., 26, 3656, (1961)
62 - H. WYNBERG et A. BANTJEN, J.org.Chem. 24, 1421-3, (1959)
63 - N.A. GRUZDEVA, Zh.priklad.Khim,25, 980-95,(1952)
J.appl.Chem.(URSS),25,1045-56,(1952)
(en Anglais).
64 - BEILSTEIN V-576, 273(I); 479 (II)
65 - D. BERTHELOT, Bull.Soc.chim.France, 2, 274, (1866)
66 - LA COSTER et SORGER, Ann., 5, 230, (1855)
67 - C.S. SMITH, J.chem.Soc. 101, 1453, (1912)
68 - ARONHEIM, Ber., 9, 1878, 1876; 12, 722, (1879)
69 - G.H. LOWE et C. SAMES J.amer.chem.Soc.,45, 2666, (1923)
70 - HEXSON, WORK, ALEXANDRONI, CLIFFORD et WILKENS,
Ind.and Eng.Chem.Analytical 3,289, (1931)

71 - L.W. PICKWETT, G.F. WALTER et H. FRANCE, J.amer.chem.Soc., 58, 2296-9, (1936)
72 - R.A. FRIEDEL et M. ORCHIN, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, John Wiley and Sons, Inc.,New-York,Editeur (1951)
73 - G. KRAEMER et A. SPILKER, Ber., 26, 1544, (1893)
74 - " " Ber., 23, 84, (1890)
75 - D. BIZZARI Gazz.chim.ital.,20, 608, (1890)
76 - H. BROCKMANN et H. SCHODDER, Ber., 74, 73, (1941)
77 - O. DIELS et K. ALDER, Ann., 486, 196, (1931)
78 - E. CLAR "Aromatische Kohlenwasserstoffe" p. 139 Editeur: Springer-Verlag-Berlin-Göttingen, Heidelberg, (1952)
79 - N.P. BUU-HOI "Colloque sur les hétérocycles oxygéné" C.N.R.S. Lyon-5-10 Septembre 1955,p.111-121
80 - W. IPATIEFF, Ber., 34, 3579, (1901)
81 - R. FITTIG et G. EBERT, Ann. 216, 141, (1883) 226, 351, (1884)
82 - B.B. CORSON, W.J. HEINTZELMAN, L.H. SCHWARTZMAN H.E. TIEFENTHAL, R.J. LOKKEN, J.E. NICKELS, G.R. ATWOOD et F.J. PAVLIK, J.org.Chem., 23, 544-9 (1958)
83 - H. KAUFFMANN, Ann., 433, 237-41 (1923)
84 - E. MOSETTIG et A. BURGER, J.amer.chem.Soc.,57, 2189, (1935)
85 - R.D. HAWORTH, J.chem.Soc., 1932 p.1125
86 - G. SCHROETER, H. MULLER et J.Y.S. HUANG, Ber.,62, 645, (1929)

88 - L.F. FIESER "Experiments in Organic Chemistry" Chap. 10, p.65
89 - A. BUTENANDT , L. MAMOLI, H. DANNENBERG, L.W. MASCH,et J. PALAND, Ber., 72, 1617, (1939)
90- L.F. FIESER, R.P. JACOBSEN et C.C. PRICE,J.amer.chem.Soc., 58, 2163, (1936)
91 - S. KAWAI, T. NAKUMARA et N. SUGIYAMA, Ber., 72, 1146, (1939)
92 - COUDERC, Thèse Clermont-Ferrand, Juin 1960
93 - D. MADZI J.Phys.Rod. 15, 194-6 (1954) Fuel 32, 112-13 (1953)

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU BRAI DE HOUILLE

Chapitre I - ANALYSE DU BRAI PAR EXTRACTION SELECTIVE

Introduction 6

1) Obtention de la fraction la plus riche en composés de bas poids moléculaire 8

1-a) Extraction à l'éther saturé d'eau..... 8
1-b) Précipitation de la solution éthérée par l'alcool à 85° 9
1-c) Extraction au toluène 10
1-d) Résultats 11

2) Extraction du brai au toluène et à la pyridine

2-a) Extraction au toluène 12
2-b) Extraction à la pyridine 13

3) Traitement des extraits toluèniques

3-a) Extraction à la soude 13
3-b) Extraction à l'acide chlorhydrique..... 15
3-c) Extraction à l'acide perchlorique 16

4) Résultats 17

Chapitre II - ETUDE DES PHENOLS ET DES BASES EXTRAITS DES SOLUTIONS TOLUENIQUES DE BRAI

1) Etude des phénols

1-a) Phénols P_1 19
1-b) Phénols P_2 et Phénates P_3 23

2) Etude des bases

2-a) Bases B_1 26
2-b) Chlorhydrate B_2 27

Chapitre III - EVOLUTION THERMIQUE DU BRAI DE HOUILLE

1) Introduction 29

2) Recherche de conditions optima pour le traitement thermique 30

Pages

3) Techniques opératoires

3-a) Traitement à pression constante 31
3-b) Traitement à volume constant 32

4) Résultats 33

5) Discussion 35

5-a) Insolubilisation thermique 35
5-b) Teneur en constituants phénoliques et basiques de la fraction restée soluble dans le toluène 38
5-c) Hypothèses 40

6) Conclusion 44

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE CONDENSATIONS THERMIQUES DANS LA SERIE AROMATIQUE HOMO-et HETEROCYCLIQUE.

INTRODUCTION 46

1) Historique 47

2) Etude Bibliographique 48

3) Rôle des hétérocycles oxygène 52

Chapitre I - REALISATION ET MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE PERMETTANT DE PYROLYSER DES COMPOSES AROMATIQUES A DES TEMPERATURES TRES SUPERIEURES A LEUR TEMPERATURE D'EBULLITION.

1) Description de l'appareillage 54
2) Vérification de l'appareillage. Pyrolyse du Benzène 56

Chapitre II - ETUDE DE LA PYROLYSE DE LA COUMARONE ET DU MELANGE COUMARONE-BENZENE

Introduction 62

1) Conditions opératoires 64

1-a) Pyrolyse 64
1-b) Etude du pyrolysat 65

2) Résultats

2-a) Pyrolyse de la Coumarone pure 67
2-b) Pyrolyse du mélange équimoléculaire de coumarone et de benzène 67

3) Discussion

3-a) Comparaison entre la pyrolyse de la coumarone pure et celle du mélange coumarone-benzène.. 71

Pages

3-b) Formation des produits neutres au cours de la pyrolyse du mélange de benzène et de coumarone 72

3-c) Formation des phénols 73

4) Conclusion..... 75

TROISIEME PARTIE : ANALYSE DU GOUDRON OBTENU PAR PYROLYSE DU MELANGE EQUIMOLECULAIRE DE COUMARONE ET DE BENZENE.

INTRODUCTION 77

Chapitre I - ANALYSE DES PHENOLS DU GOUDRON DE COUMARONE-BENZENE.

1) Analyse des phénols obtenus par pyrolyse à 750°... 79

2) Etude comparée des phénols provenant de la pyrolyse à différentes températures, du benzène et de la coumarone 84

Chapitre II - ANALYSE DE LA FRACTION NEUTRE RESULTANT DE LA PYROLYSE A 750° DU MELANGE COUMARONE-BENZENE.

1) Distillation de la fraction neutre 87

2) Analyse de la fraction A 90

3) Analyse de la fraction B 90

3-a) Préparation de l'alumine activée 91
3-b) Chromatographie sur alumine de B 92
3-c) Identification des principaux constituants de B 96
- Anthracène 96
- Biphenyle 98
- Fluorène 98
- Phenanthrène 99
- Phenyl-2 coumarone 100

4) Analyse de la fraction B par chromatographie en phase gazeuse 103

5) Analyse de la fraction C 108

6) Conclusion 111

Pages

Chapitre III - HYPOTHESES SUR LES REACTIONS METTANT EN JEU BENZENE ET COUMARONE A 750°

1) Substitutions homolytiques 113
2) Transpositions biradicalaires..... 116
3) Cas du phenanthrène et de l'anthracène 119
4) Conclusion 121

CONCLUSION 122

COMPLEMENTS : SYNTHESE DE QUELQUES ECHANTILLONS DE REFERENCE

1) Synthèse de l'ortho hydroxy styrène 126
2) Synthèse de l'ortho hydroxy stilbène 127
3) Synthèse du phenanthrol-1..... 129
4) Synthèse du phenanthrol-9 134
5) Synthèse de la Phenyl-2 coumarone..... 137

BIBLIOGRAPHIE..... 140

TABLE DES MATIERES 143

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA SPECTROMETRIE GAMMA; APPLICATIONS A L'ANALYSE PAR ACTIVATION.

Vu :
Les Membres du Jury

MM. PARIS
COLONGE
CHOPIN

Vu et approuvé:
P/ Le Doyen de la Faculté des Sciences

J . BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer:
LYON, le 10 Juillet 1962

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS